No d'ordre :

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences

par

François ASSIOMA

Ingénieur E. N. S. C. S.

Première thèse :

Contribution à l'analyse quantitative de la microstructure des poly-isoprènes par spectrophotométrie infrarouge et spectrométrie de résonance magnétique nucléaire. Extension aux polydiméthyl-2,3 - butadiènes - 1,3 et polyméthyl - 2 - pentadiènes - 1,3.

Deuxième thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1968 devant la commission d'examen

MM. H. BENOIT	Président
G. WEILL	Examinateur
Mme M. BRINI	»
MM. J. MARCHAL	»
S. NOVAK	Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552711_0014

No d'ordre :

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences

par

François ASSIOMA

Ingénieur E. N. S. C. S.

Première thèse :

Contribution à l'analyse quantitative de la microstructure des poly-isoprènes par spectrophotométrie infrarouge et spectrométrie de résonance magnétique nucléaire. Extension aux polydiméthyl-2,3 - butadiènes - 1,3 et polyméthyl - 2 - pentadiènes - 1,3.

Deuxième thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1968 devant la commission d'examen

MM.	H. BENOIT	Président
	G. WEILL	Examinateur
Mme	M. BRINI	»
MM.	J. MARCHAL	»
	S. NOVAK	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents

A ma femme

A mes enfants.

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg. Que M. le Professeur Charles SADRON et M. le Professeur Henri BENOIT qui m'y ont accueilli soient assurés de ma respectueuse gratitude.

Que M. le Professeur Henri BENOIT soit également assuré de toute ma gratitude pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Que Mme Mathilde BRINI, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, et M. Serge NOVAK, Directeur de Recherches au C.N.R.S., veuillent bien trouver ici l'expression de ma déférente reconnaissance pour avoir examiné cette thèse.

Je tiens à remercier tout spécialement M. le Professeur Gilbert WEILL de l'intérêt qu'il a manifesté pour la partie RMN de ce travail, et des conseils qu'il m'a prodigués au cours des discussions fructueuses que nous avons eues ensemble.

Je désire témoigner ma très vive reconnaissance à M. Jean MARCHAL, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui a bien voulu m'intégrer à son service de Chimie sous Rayonnement et qui a suivi le développement de mes recherches avec intérêt et bienveillance.

J'associe enfin dans une même pensée amicale tous mes camarades qui, à des titres divers, ont contribué à la réalisation de ce travail, et plus particulièrement M. Alfred FAUTH pour son aide technique.

U N I V E R S I T E D E S T R A S B O U R G

F A C U L T E D E S S C I E N C E S

Doyen : Professeur J.H.VIVIEN
Doyens Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT
Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER	T.	Chimie générale
J.ROTHE	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN	T.	Zoologie etEmbryologie expérimentale
A.MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY	T.	Physique générale et physique nucléaire
L.SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M.PEREY	T.	Chimie nucléaire
S.GOLDSZAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	T.	Biologie générale
H.BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G.MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A.GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE	T.	Physique générale
F.STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B.WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET	T.	Electrochimie
G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
A.COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF	T.	Physique générale
J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG	T.	Physique
J.P.LONGCHAMP	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET	T.T.P.	Chimie physique
R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique

P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique
J.PARROD	T.T.P.	Chimie
R.WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P.ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T.	Physique
J.GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques
G.REEB	T.	Topologie
F.NORGUET	T.	Analyse supérieure
R.CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J.WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M.BRINI	P.S.C.	Chimie
G.PERNY	P.S.C.	Physique
R.BARO	P.S.C.	Physique
H.DURANTON	P.S.C.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FERDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.LERAY	P.S.C.	Physique
J.P.SCHWING	P.S.C.	Chimie
M.SIESKIND	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO	T.	Physique théorique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P.A.MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G.WEILL	P.S.C.	Physique
J.M.BLOCH	T.	Chimie
A.CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E.FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J.LUCAS	P.S.C.	Géologie
G.GLAESER	T.	Mathématiques
J.J.THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H.WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D.FORTA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R.MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER	Mathématiques
R.MORIARTY	Chimie organique
J.AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de conférences

H. DANAN	Physique
Mme Ch.WINTER	Physique
J.P.EBERHART	Minéralogie
Mme D.GAGNIANT	Chimie
X.FERNIQUE	Mathématiques
J.STREITH	Chimie
F.GAUTIER	Physique propédeutique
G.SUTTER	Physique électronique
J.L.VERDIER	Mathématiques
J.M.LEHN	Chimie
Cl.ROBERT	Physique
M.LACROUTE	Biologie végétale
M.GOUNOT	Botanique
J.PRADINES	Mathématiques
A.GIRARDIE	Biologie animale
F.BECKER	Physique mathématique
J.DEHAND	Chimie minérale
Cl.GODBILLON	Mathématiques
M.KAROUBI	Mathématiques
A.MIGNOY	Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences Associés

V.AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

Les méthodes de polymérisation des dienes conjugués mises au point ces dernières années permettent de préparer désormais des polymères dans lesquels les divers modes d'addition du monomère peuvent être représentés dans des proportions relatives extrêmement variées.

Ces progrès très importants dans la chimie des élastomères de synthèse n'ont pas été suivis par des progrès comparables dans l'élaboration des méthodes d'analyse de la microstructure des échantillons. Il est par exemple frappant de constater que, dans la littérature scientifique relative aux polyisoprènes, les méthodes d'analyse de la microstructure des échantillons par spectrophotométrie infrarouge et spectrométrie de résonance magnétique nucléaire font encore référence à des étalonnages réalisés avec des molécules élémentaires, quand il s'agit de déterminer les taux d'additions 1-2 et 3-4. Le seul progrès notable qui mérite d'être signalé dans l'application de la spectrophotométrie infrarouge à l'analyse de la microstructure des polyisoprènes est dû à CIAMPELLI, MORERO et CAMBINI (1). Ces auteurs ont en effet montré que de meilleurs résultats sont obtenus en remplaçant dans les analyses des échantillons riches en additions 1-4 cis et 1-4 trans les absorptions relatives aux déformations hors du plan par les absorptions correspondant à la déformation symétrique des groupes méthyles.

L'objet des recherches présentées ci-dessous était d'étudier les problèmes en suspens, tant en spectrophotométrie IR qu'en spectrométrie de RMN. Avant de faire état des résultats expérimentaux concernant les polyisoprènes et de leur extension aux polydiméthyl-2, 3-butadiènes-1, 3 et polyméthyl-2-pentadiènes-1, 3-trans, nous rappellerons dans une première partie les grands principes et conditions d'utilisation des deux techniques utilisées.

PREMIERE PARTIE : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE I : La spectrophotométrie d'absorption infrarouge

De très nombreux ouvrages traitent les aspects théoriques et pratiques de la spectrophotométrie infrarouge. On trouvera à la suite des références bibliographiques la liste des ouvrages consultés.

A - Généralités

Le domaine infrarouge du spectre électromagnétique borde celui du visible, vers les grandes longueurs d'onde. Les ondes infrarouges sont encore appelées ondes calorifiques parce que leur perception définit la sensation de chaleur.

L'étude des absorptions dans cette région du spectre est d'une grande importance théorique et pratique car elle donne des informations sur la structure des molécules. Elle permet en effet de déterminer les fréquences de rotation et de vibration des molécules et de leurs constituants. Ces fréquences sont directement fonction de certaines constantes moléculaires, telles que distances interatomiques et constantes de force entre les atomes.

Le tracé des spectres d'absorption est réalisé généralement en fonction de la longueur d'onde λ dont l'unité est le micron μ. Cependant, l'emploi de la longueur d'onde λ tend à être remplacé par celui du nombre d'onde représenté par la lettre ν et exprimé en cm^{-1}. (L'utilisation du mot kaiser pour représenter cette unité, bien que recommandée par la "Joint Commission for Spectroscopy" en 1952, est très rare).
La relation entre λ et μ est :

$$\nu_{(cm^{-1})} = \frac{1}{\lambda\,(cm)} = \frac{10.000}{\lambda\,(\mu)}$$

Il est important de ne pas confondre ν avec la fréquence $\tilde{\nu}$. Celle-ci est exprimée en Herz (cycles par seconde). Elle est reliée à λ par la formule

$$\lambda \cdot \tilde{\nu} = c$$

où c est la vitesse de la lumière (dans le vide, $c_o = 2,99776.10^{10} cm.sec.^{-1}$), et à ν par la formule

$$\nu = \frac{\tilde{\nu}}{c}$$

qui définit directement la proportionnalité de ν à $\tilde{\nu}$. Il faut encore noter que $\tilde{\nu}$ est la constante fondamentale puisque c, et par suite ν, varient avec le milieu dans lequel se fait la vibration.

Nous avons représenté sur la figure 1 les différents domaines du spectre électromagnétique et les correspondances entre les différentes unités.

En accord avec l'électrodynamique classique comme selon la théorie quantique, l'interaction entre l'onde électromagnétique et la matière ne peut exister que s'il y a altération du moment électrique dipolaire. Dans le spectre IR, les vibrations moléculaires comportant une variation de moment dipolaire et donnant lieu par conséquent à une absorption sont dites actives. Les vibrations n'entraînant pas une telle variation devront être étudiées par d'autres méthodes, telle que la spectroscopie RAMAN. Notons qu'il existe des vibrations inactives en IR et en RAMAN.

B - Spectres des liquides et des solides

a) Altération de la structure rotationnelle des spectres.

Dans les gaz, l'indépendance des molécules les unes par rapport aux autres se traduit par l'existence d'un spectre de rotation. En passant à l'état liquide, on constate un élargissement progressif des raies de rotation allant jusqu'à la disparition de la structure fine et à la formation d'une bande large dont les caractéristiques ne seront que faiblement modifiées par le passage ultérieur à l'état vitreux. La cristallisation modifiera au contraire considérablement le spectre. Nous avons porté sur la figure 2 un exemple de ces modifications spectrales obtenues dans le cas de H Cl (2).

b) Vibrations en phase solide et liquide.

Contrairement au phénomène observé dans le cas du spectre de rotation, le spectre de vibration n'est pas, ou peu, altéré en passant de la phase gazeuse aux phases condensées. On n'observe que de légers déplacements des fréquences d'absorption maximale.

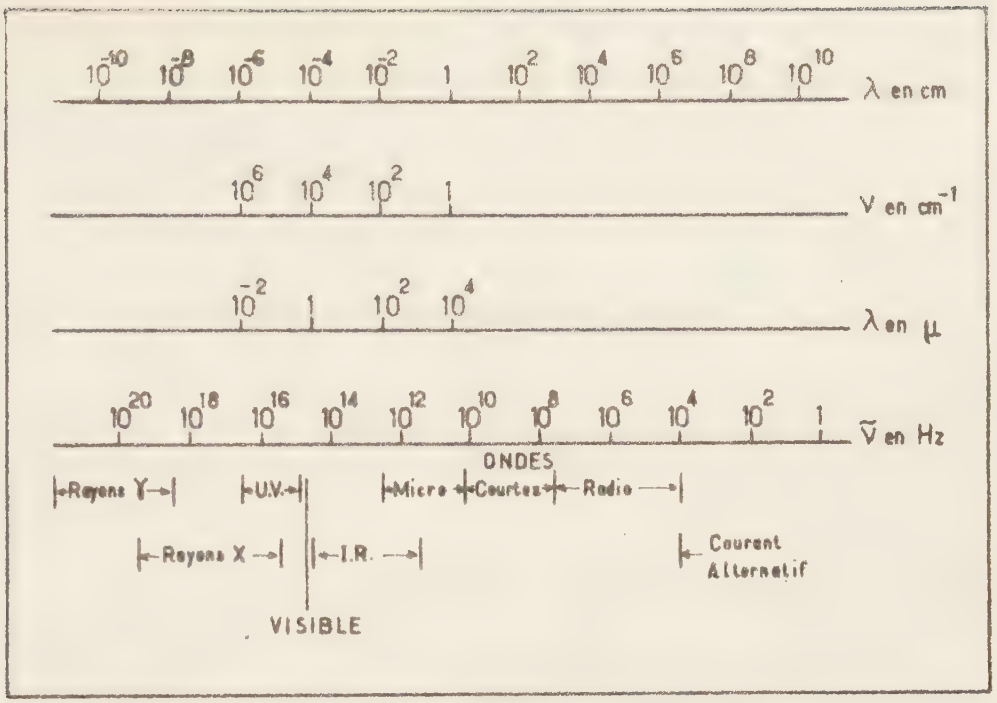


Fig:1 Position de la région infrarouge dans le spectre électromagnétique

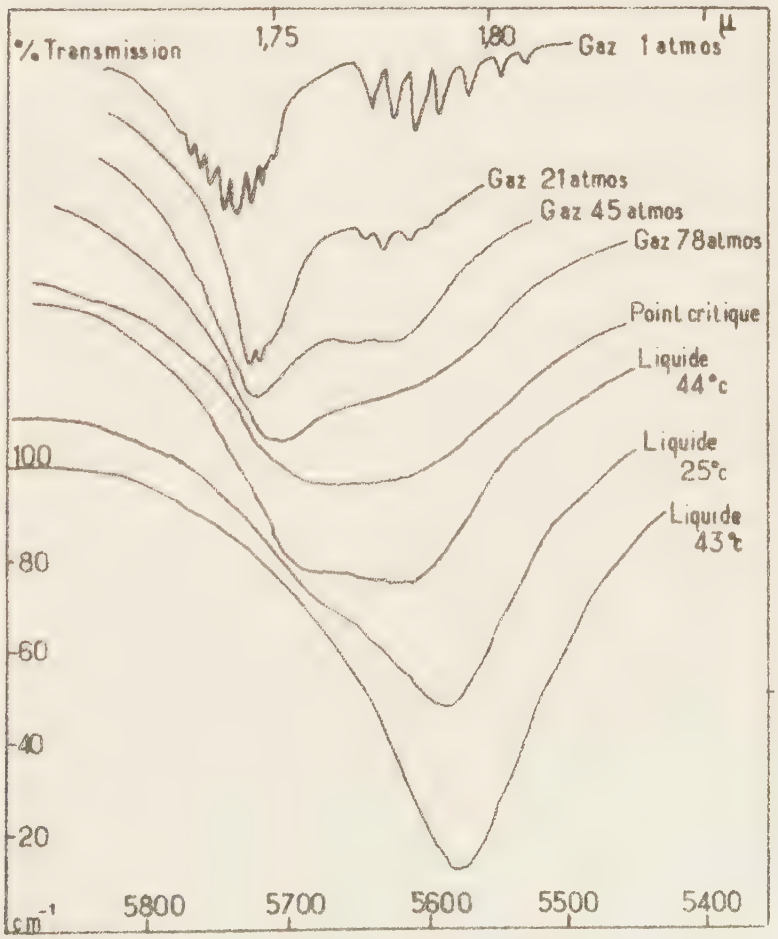


Fig:2 Modifications de la bande d'absorption de la vibration harmonique de HCl à 1,76μ en fonction de la pression et de la température (2)

c) Vibration dans les polymères

D'après ce qui précède, une structure fine rotationnelle est évidemment inexistante dans le cas des polymères. Seules les bandes d'absorption correspondant aux modifications dans l'énergie vibrationnelle sont observables.

Sachant que pour une molécule non linéaire, c'est-à-dire ne possèdant pas d'axe de symétrie de degré ∞ , on peut observer 3N-6 vibrations normales, N étant le nombre d'atomes de cette molécule, on pourrait s'attendre à ce que le spectre d'un polymère en présente un très grand nombre. Or, on constate que les spectres de polymères ne sont guère discernables de ceux des petites molécules. Le nombre de bandes d'absorption est même souvent plus réduit que celui qui correspond aux spectres des molécules équivalentes aux motifs élémentaires par exemple.

Deux raisons expliquent ce phénomène. Tout d'abord, de nombreuses vibrations normales ont des fréquences identiques, et par suite, ne donnent lieu qu'à une seule bande d'absorption. Ensuite, les règles de sélection pour les vibrations des polymères peuvent être plus strictes, si bien que seules quelques vibrations sont actives en IR ou en RAMAN.

C - Les spectrophotomètres

Sans vouloir passer en revue tous les spectrophotomètres et leurs caractéristiques, nous pouvons, en fonction de l'utilisation qui en sera faite ultérieurement, discuter des spectrophotomètres à simple et à double faisceau.

a) Les spectrophotomètres à simple faisceau

Avec ce type de spectrophotomètre, le tracé du spectre d'absorption de la substance étudiée est obtenu par différence, point par point, des spectres obtenus avec et sans elle. Les inconvénients de ces appareils sont multiples car les résultats dépendent de la stabilité et de la reproductibilité des conditions expérimentales (source d'émission, atmosphère, détecteur, gain de l'amplificateur, etc...). Pour palier à ces inconvénients, on élimine tout d'abord le spectre d'absorption de la vapeur d'eau en purgeant le spectrophotomètre et en le maintenant sous atmosphère d'azote, et on procède ensuite à de multiples répétitions des tracés des spectres afin d'obtenir des courbes moyennes. Par un mécanisme approprié, on tente aussi de rendre linéaire la courbe de l'énergie émise par la source (ouverture programmée de la fente d'entrée dans le monochromateur).

b) Les spectrophotomètres à double faisceau.

Les inconvénients des spectrophotomètres à simple faisceau ont conduit à la mise au point d'appareils à double faisceau. Le principe des appareils, dont nous avons représenté sur la figure 3 un schéma simplifié, consiste à diviser en deux faisceaux identiques les radiations émises par la source, faisceaux devant être aussi semblables que possible énergétiquement, optiquement et géométriquement. Le moyen communément adopté est un secteur tournant qui dévie alternativement le faisceau "échantillon" et le faisceau "référence" dans le monochromateur. Au moyen d'un système électronique approprié, un servomoteur introduit un atténuateur dans le faisceau référence (ou le retire) pour diminuer (ou augmenter) son énergie, de manière à ce que les énergies des 2 faisceaux restent égales sur tout le spectre. Les déplacements de cet atténuateur entraînent ceux d'une plume solidaire qui enregistre le spectre.

Les avantages d'un tel système pour l'étude des corps purs sont évidents. Dans le cas d'études de corps en solution, on peut compenser directement l'absorption due au solvant en plaçant dans le faisceau référence une cellule ayant une épaisseur égale à celle de l'épaisseur correspondant au volume partiel du solvant dans la cellule échantillon. Comme dans le cas des spectrophotomètres à simple faisceau, cette opération intègre dans le spectre du soluté tous les changements du spectre du solvant résultant des interactions avec le soluté. Elle n'est par ailleurs possible que si le solvant n'absorbe pas totalement l'énergie du faisceau échantillon dans la région utile du spectre.

Il existe des conditions optimales d'utilisation de ces appareils relativement complexes. Parmi tous les facteurs intervenant dans leur fonctionnement, trois sont essentiellement responsables de la bonne qualité d'un spectre :

- le pouvoir de résolution
- le rapport signal sur bruit de fond
- la vitesse de balayage dans la gamme des fréquences étudiées.

Ces trois facteurs sont intimement fonction les uns des autres :

le pouvoir de résolution augmente si la largeur spectrale de fente S^* diminue. Mais la diminution de S^*, conséquence de celle de la fente d'entrée dans le monochromateur, entraîne la diminution de l'énergie qui parvient au détecteur, diminution qu'il faut compenser par une augmentation correspondante du gain de l'amplificateur de détection. Augmenter ce gain diminue le rapport signal sur bruit de fond. Enfin, plus la résolution est grande, et plus la vitesse de balayage doit être réduite.

Tous nos résultats expérimentaux ont été obtenus sur un spectrophotomètre PERKIN ELMER 125 à réseaux. Cet appareil, dont le grand pouvoir de résolution (0,3 cm^{-1} à 2.500 cm^{-1}) est obtenu par l'adjonction de deux réseaux "échelette" au prémonochromateur (prisme de KBr), présente de nombreux avantages :

- couverture d'une large gamme de longueurs d'onde (de 1μ à 25μ)

- représentation linéaire en nombres d'onde sur l'échelle des abscisses avec une précision de l'ordre de 0,02 %.

- ouverture programmée ou manuelle des fentes de 4μ à 12 mm, avec lecture directe de la dispersion, ce qui permet une détermination rapide de la largeur spectrale de fente.

c) Les cellules de mesure

Les cellules que nous avons utilisées étaient soit scellées, soit semi-démontables. Le schéma de la figure 4 donne le principe de construction des cellules semi-démontables. La détermination de l'épaisseur des cellules a été faite selon la méthode des franges d'interférence, c'est-à-dire en plaçant chaque cellule vide dans le faisceau "échantillon" du spectrophotomètre à double faisceau dont nous disposions et en enregistrant le spectre de transmission entre deux fréquences ν_1 et ν_2. Si n est le nombre de maxima observés entre ces deux fréquences, l'épaisseur d est calculée à partir de la relation

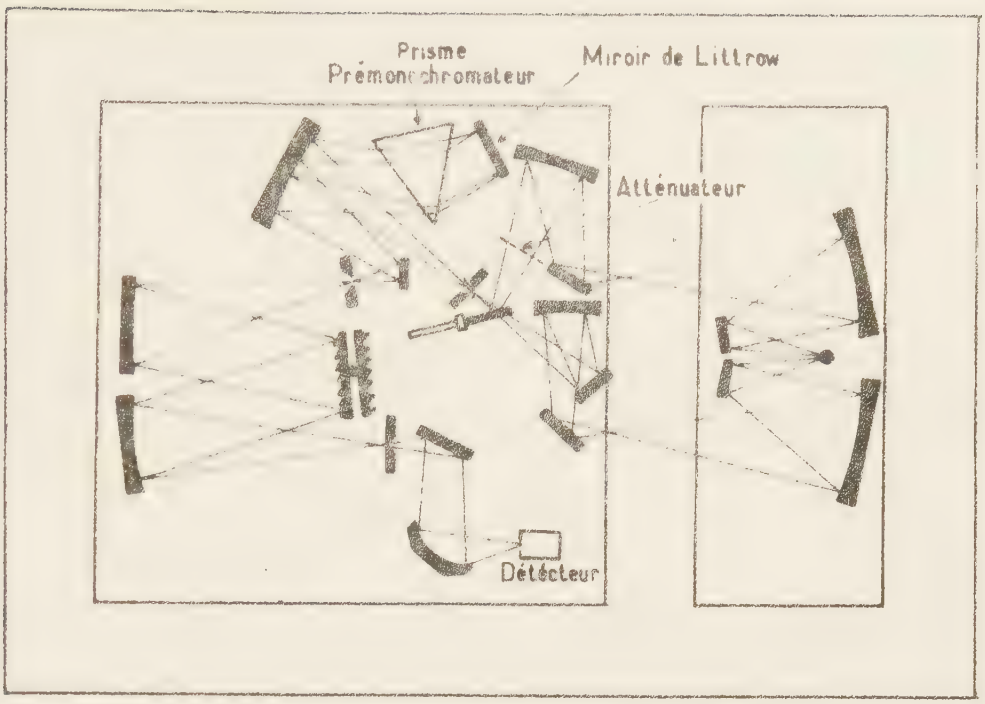


Fig: 3 Schéma optique d'un spectrophotomètre à double faisceau (PERKIN-ELMER 125)

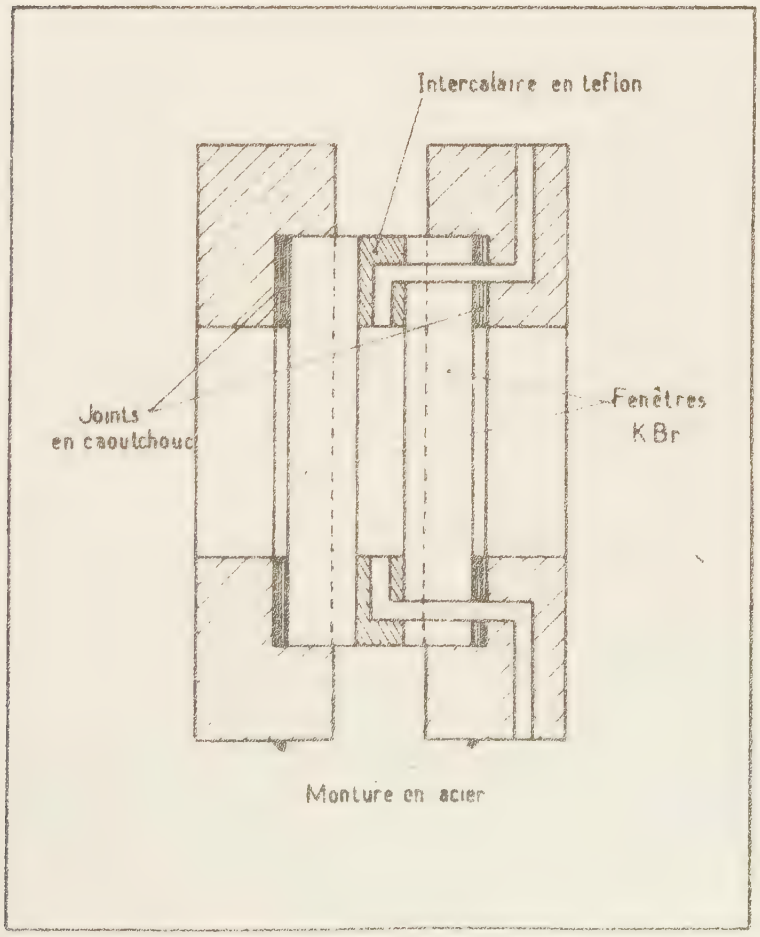


Fig: 4 Schéma d'une cellule semi-démontable

$$d_{(cm)} = \frac{n}{2} \frac{1}{\nu_1 - \nu_2}$$

Dans les cas où on ne peut obtenir directement l'épaisseur selon cette méthode (d > 2 mm), nous avons utilisé un solvant dont on avait déterminé l'absorption pour des épaisseurs inférieures.

d) Préparation de l'échantillonnage

Compte tenu de la nature de l'échantillon à étudier, deux paramètres sont importants dans la recherche des conditions expérimentales satisfaisantes : la concentration et l'épaisseur des cellules de mesure. Ces deux paramètres sont interdépendants. La simple considération de la fonction logarithme utilisée dans les mesures d'absorption montre qu'en pratique les meilleurs résultats sont obtenus quand les valeurs de ces deux paramètres sont sélectrionnées de manière à ce que la transmission, c'est-à-dire le taux d'énergie transmise, reste comprise entre 20 et 60 %.

Il est évident alors que plus la dilution est grande, plus l'épaisseur de la cellule doit être grande. Cette considération élémentaire mérite d'être soulignée car elle a une grande importance dans le cas des polymères, celui des polydiènes notamment où la préparation de solutions modérément visqueuses et limpides non diffusantes requiert des concentrations au plus égales à quelques pourcents. De ce fait, il faut choisir des solvants qui soient à la fois de bons solvants du polymère étudié et des milieux aussi transparents que possible dans les régions intéressantes du spectre infrarouge du soluté. Dans le cas des polydiènes, nous verrons que deux solvants répondent à ces conditions : le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone. Le second permet d'utiliser des cellules dont l'épaisseur peut atteindre 5 mm.

D - Interprétation de la structure moléculaire

On peut théoriquement obtenir les fréquences des vibrations d'une molécule à partir des expressions des énergies cinétique T et potentielle V de cette molécule. En pratique, le calcul de ces fréquences, qui est déjà complexe dans le cas de macromolécules dont la composition et la microstructure sont parfaitement définies, devient quasiment impossible dans le cas de polymères dont la microstructure est mal définie, ce qui est le cas des polydiènes constitués par différents motifs d'additions répartis statistiquement dans la chaîne.

Il semblerait donc que peu d'informations puissent être tirées des spectres de tels polymères. En fait, on a très rapidement observé, en comparant ces spectres à ceux de substances de bas poids moléculaire, et chimiquement semblables, que les bandes d'absorption typiques des motifs élémentaires n'étaient pas éliminées. Cette constatation a conduit à la définition des fréquences de groupe.

a) Les fréquences de groupe.

Le fait de retrouver dans des substances semblables, c'est-à-dire contenant des groupes chimiques (ou fonctionnels) identiques, des bandes d'absorption quasiment identiques dont les fréquences varient très peu en passant de l'une à l'autre a conduit à l'hypothèse de l'existence de corrélation entre certains groupes d'atomes considérés comme un tout, abstraction faite de l'environnement. Cette hypothèse est une simplification du problème des vibrations moléculaires, puisqu'on sait que tous les atomes d'une molécule prennent part aux vibrations de celle-ci. Cependant, il est assez évident que la constante de force entre deux atomes doit approximativement être la même quelque soit l'environnement. Ceci est la conséquence de la structure électronique des liaisons chimiques.

Ainsi, en passant des groupes $\rangle C\text{-}H$, $=C\text{-}H$ à $\equiv C\text{-}H$,

la constante de force de la liaison C-H ne varie que de $4,8.10^5$ dynes/cm à 5,9 dynes/cm.

Nous verrons par la suite que c'est jusqu'ici grâce à l'existence de ces fréquences de groupe que l'étude quantitative de la microstructure des polydiènes a pu être entreprise.

b) Intensité des bandes d'absorption

Si les appareils modernes permettent en général de déterminer avec précision les fréquences de groupe, il n'en va pas de même des mesures de l'intensité des bandes d'absorption qui est pourtant très importante.

Le moment de transition, ou variation du moment électrique dipolaire, est responsable de l'intensité d'une bande d'absorption (pour un nombre donné de molécules à un niveau énergétique donné). La connaissance de l'influence du reste de la molécule sur la distribution des charges dans une liaison particulière est nécessaire à la compréhension de l'altération du moment dipolaire, dans un sens analogue au calcul des fréquences. Bien que de nombreuses expressions aient été proposées pour rendre compte de cette altération, les connaissances actuelles sur les intensités des bandes d'absorption restent essentiellement empiriques.

Deux quantités sont fréquemment utilisées pour la mesure des intensités :

- ε_{max} coefficient d'extinction, ou d'absorption, de la bande à la fréquence d'absorption maximale. Si les spectrophotomètres donnaient tous la largeur naturelle de la bande, cet ε_{max} pourrait caractériser parfaitement la bande. Malheureusement, ce n'est pas le cas : la forme des bandes à la sortie des spectrophotomètres est en effet très modifiée par l'existence de la fonction de fente dont nous allons rappeler la nature. La largeur nécessairement finie des fentes a pour conséquence que le rayonnement issu de la fente de sortie du monochromateur n'est pas monochromatique. Ce rayonnement couvre un certain intervalle des longueurs d'onde, avec une distribution définie de l'énergie en fonction des fréquences. Pour des fentes d'entrée et de sortie égales, ce qui est quasiment toujours le cas, cette distribution est sensiblement triangulaire.

Il en résulte que ε_{max} est toujours inférieur à la valeur ε_{max} vraie et que $\Delta \nu 1/2$, largeur mesurée à mi-hauteur de la courbe de variation de ε en fonction de ν, est supérieure à la valeur vraie. De ce fait la détermination de ε_{max} pour une valeur donnée de la largeur spectrale de fente ne constitue à elle seule qu'une mesure incomplète de l'intensité de la bande d'absorption. La détermination expérimentale de la loi de variation de ε_{max} en fonction de S^* permettra d'atteindre la valeur ε_{max} vraie par extrapolation à une valeur nulle de S^*.

- l'intensité intégrée A est théoriquement une meilleure mesure de l'absorption, car elle n'est pas influencée par l'instrumentation. Dans les cas simples, il existe une relation directe entre l'intensité intégrée et la variation du moment électrique dipolaire.

$$A = \frac{\pi N}{3c} g_i \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)^2$$

N nombre de molécules dans 1 cm^3

c vitesse de la lumière

g_i degré de dégénerescence

Q_i coordonnées normales

avec les conditions suivantes :

fonction potentiel quadratique, faible amplitude des vibrations, vibrations normales indépendantes les unes des autres, pas d'interactions entre les vibrations et les rotations, pas d'anharmonicité électrique.

Pour traiter les problèmes que nous avions à résoudre, l'étude des coefficients d'absorption était suffisante - en tenant compte de la largeur spectrale de fente.

E - Analyse quantitative des spectres

a) La loi d'absorption

L'interaction des radiations avec la matière peut conduire à trois types de phénomènes :

- réflexion : une partie de la lumière incidente est réfléchie.

- diffusion : une partie de la lumière incidente est diffusée (type d'interaction fonction de la longueur d'onde de la radiation et de la taille des particules).

- absorption : conversion de l'énergie en chaleur.

Dans nos expériences de spectrophotométrie infrarouge, les deux premiers modes d'interaction peuvent être négligées (cellules perpendiculaires au faisceau incident, solutions homogènes, etc...). Reste donc le phénomène d'absorption de la lumière incidente.

Soit I_o l'énergie passant au travers de la substance à la fréquence ν, pour une épaisseur d, on a la relation

$$I = I_o \cdot e^{-\alpha d}$$

ou encore

$$I = I_o \cdot 10^{-\alpha' \cdot d}$$

Dans cette relation, connue sous le nom de Loi de LAMBERT-BOUGUER, αd ou $\alpha' d$ est la densité optique ou absorbance, α et α' les coefficients d'extinction ou d'absorption. Ceux-ci sont caractéristiques de la substance.

Il existe d'autres grandeurs, parfois utilisées, telles que la transmission D ou l'absorption A, données par les relations :

$$D = \frac{I}{I_o} = e^{-\alpha d}$$

$$A = 1 - D$$

L'extinction E est plus généralement utilisée :

$E = - \text{Log } D = \text{Log} \frac{I_o}{I}$, α étant alors égal à

$$\alpha = \frac{E}{d} = \frac{1}{d} \text{ Log} \frac{I_o}{I}$$

b) Loi de Beer.

La loi d'absorption définie précédemment s'applique à des liquides purs ou à des solides. Par contre, elle ne peut s'appliquer à des mélanges ou à des solutions. Il est alors nécessaire d'introduire une loi entre la concentration de la substance étudiée et l'absorption qu'elle produit.

Il est logique d'écrire une relation linéaire entre ces deux paramètres.

$E = \varepsilon.c.d$, relation appelée loi de BEER.

En la combinant avec la relation de LAMBERT-BOUGUER, on obtient la loi dite de LAMBERT-BEER

$$I = I_o . e^{-\varepsilon.c.d}$$

ε est le coefficient d'absorption de la substance, exprimé en $mole^{-1}.l.cm^{-1}$ d étant exprimé en cm et c en mole/l.

Cette relation est à la base de toute analyse spectrale quantitative.

Si on porte $\text{Log}\frac{I_o}{I}$ en fonction de c pour une épaisseur d donnée, on doit obtenir une droite. Les déviations par rapport à cette droite théorique peuvent être de nature physique (formation d'agrégats dans la solution, interaction soluté-solvant) ou instrumentale (la loi de LAMBERT-BEER n'étant exacte que pour un rayonnement monochromatique). L'accord est donc généralement bon quand les concentrations restent faibles et quand le rapport entre la largeur spectrale de fente S^* et la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ 1/2 reste petit.

c) Les problèmes et méthodes de détermination de ε .

Il est évident que les résultats les plus simples à analyser sont ceux de l'étude des bandes d'absorption isolées ne présentant pas de recouvrements.

L'usage des spectrophotomètres à simple faisceau a conduit à l'utilisation de la ligne de base. Cette droite, à l'origine utilisée pour tenir compte de l'absorption due au fond continu du spectre, a été étendue aux spectrophotomètres à double faisceau, pour mesurer les absorptions dans des régions du spectre présentant de nombreuses bandes avec recouvrements. PIRLOT (3) a montré que dans ce cas, la valeur de la densité optique d'un soluté ainsi mesurée n'est plus proportionnelle à la concentration, de même que la somme des densités optiques des constituants d'un mélange.

La loi de LAMBERT-BEER n'est plus valable, sauf si les coefficients d'absorption des différents constituants, aux fréquences où la ligne de base est tangente (ou sécante) au spectre, sont identiques, c'est-à-dire si les points d'intersection sont des points isobestiques.

Nous verrons par la suite les difficultés rencontrées par les auteurs ayant choisi des bandes d'absorption caractéristiques des polydiènes dans des régions du spectre où les bandes d'absorption présentent de nombreux recouvrements.

CHAPITRE II : La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.

On trouvera à la suite des références bibliographiques la liste des ouvrages consultés.

A - Généralités

La spectrométrie de RMN, dont l'application pratique est beaucoup plus récente que celle de la spectrophotométrie IR, est actuellement l'objet d'un développement considérable.

Nous rappellerons brièvement le principe du phénomène physique mis en cause pour nous étendre davantage sur les conditions expérimentales.

Le proton, qui possède un spin égal à 1/2, et un moment angulaire égal à $\frac{h}{2\pi}\left[I(I+1)\right]$ avec $I = \frac{1}{2}$, présente un moment magnétique μ. Si ce proton se trouve placé dans un champ magnétique H_o, le moment magnétique tend à se mettre soit parallèlement, soit antiparallèlement à la direction du champ magnétique, ceci par un mouvement de précession à une fréquence caractéristique, fonction de l'intensité du champ H_o. Le champ magnétique a donc créé deux niveaux d'énergie antérieurement dégénérés, l'un égal à $-\mu H_o$, l'autre à $+\mu H_o$. La base de la spectrométrie de RMN est la relation de BOHR $\Delta E = h\nu$, où ΔE est la différence d'énergie entre les deux niveaux définis précédemment. Si on soumet le proton, en plus du champ H_o, à un champ

de radio-fréquence, tel que $h\nu = 2\mu H_o$, le proton peut absorber de l'énergie s'il est au niveau inférieur, et en émettre s'il est au niveau supérieur. A la température ordinaire, il y a plus de protons au niveau inférieur qu'au niveau supérieur, selon le facteur de BOLTZMANN $e^{\frac{2\mu H_o}{kT}}$. Les probabilités de transition pour l'absorption ou l'émission étant égales, l'absorption de la radiation électromagnétique par les noyaux placés dans un champ magnétique est extrêmement faible.

D'après la relation $h\nu = 2\mu H_o$, on voit qu'il existe une relation linéaire entre la fréquence de résonance ν et le champ magnétique H_o. Pour un proton isolé, le spectre de RMN serait un pic très fin dû à l'absorption de la radiation électromagnétique correspondant au champ H_o.

Deux effets importants observés sur les spectres de RMN ont une influence déterminante : le déplacement chimique et le couplage spin- spin.

B - Le déplacement chimique.

Le champ magnétique qui s'applique à un proton est modifié par les courants électroniques diamagnétiques induits. Si H_o est le champ appliqué, le champ réel H est égal à

$$H = H_o (1 - \sigma')$$

σ' étant une constante d'écran caractéristique de l'environnement électronique du noyau. Pour des noyaux ayant des positions chimiques différentes, la valeur de σ' varie. Le déplacement de la fréquence de résonance, correspondant à l'influence de l'environnement électronique, est proportionnel à l'intensité du champ H_o : on l'appelle le déplacement chimique.

On utilise couramment l'expression de la constante d'écran $\sigma = \sigma' . 10^6 = \frac{H_o - H}{H} . 10^6$

δ s'exprimant alors sous la forme

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma = \frac{H - H_{ref}}{H_{ref}} . 10^6$$

La référence la plus commune étant le tétra méthyl-silane (TMS), les protons de cette substance ayant la constante d'écran la plus élevée.

C - Le couplage spin-spin

Ce second effet également très important est dû au couplage des spins entre noyaux voisins, probablement par l'intermédiaire de la structure électronique des liaisons chimiques les séparant. Nous verrons par la suite, dans l'application de la RMN à l'étude de la microstructure des polydiènes, que ce phénomène permet d'assigner avec plus de rigueur certains des pics observés.

D - Identification des groupements chimiques

D'une manière sensiblement analogue à ce qu'on observe dans les spectres d'absorption infrarouge (fréquences caractéristiques de groupes), on retrouve en RMN des déplacements chimiques sensiblement constants pour des groupes d'atomes dans des environnements chimiques semblables. Ainsi, dans le cas des polydiènes, les protons d'une liaison éthylénique mono-, di- ou trisubstituée font apparaître des pics à environ 5 ppm.

E - Appareillage et échantillonnage.

Nous disposions d'un spectromètre VARIAN HA 100 opérant à une fréquence de 100 MHz et fonctionnant, soit en balayage de fréquence, soit en balayage de champ. L'échantillon est situé dans un tube placé dans l'entrefer de l'électro-aimant. La concentration des solutions doit être aussi grande que possible, en tenant compte cependant du fait que de grandes concentrations peuvent induire des variations de déplacements chimiques par suite d'interactions intermoléculaires.

Dans le cas des solutions de polymères, ou de polydiènes notamment dont la viscosité devient trop importante par suite des concentrations trop élevées, on peut observer en outre un élargissement des pics qui nuit considérablement à la bonne résolution du spectre.

Le choix des solvants utilisables est imposé par le domaine du spectre à étudier. En général, il est préférable d'utiliser des solvants ne contenant pas d'hydrogène, tels que $C Cl_4$ et $C S_2$. L'usage du benzène, intéressant par la meilleure séparation des pics dûs aux groupes méthyles dans le cas des polydiènes, présente l'inconvénient de rendre impossible l'exploration de la partie du spectre comprise entre 4 et 6 ppm. Le benzène deutéré peut alors le remplacer avantageusement. Pour les spectres à effectuer à des températures élevées (échantillons difficilement solubles), on peut recourir au tétrachloroéthylène dont le point d'ébullition ($\sim$ 150°) permet de faire des spectres à 100° sans sceller les tubes.

En résumé, le choix du solvant pour l'étude d'un polymère sera un compromis entre la solubilité du polymère, la séparation des pics à étudier et la viscosité de la solution, fonction de la concentration qui doit être aussi grande que possible.

a) Facteurs déterminant la qualité d'un spectre.

Abstraction faite de la préparation de l'échantillonnage, il existe de nombreux facteurs affectant la qualité d'un spectre de RMN.

- une mauvaise homogénéité du champ magnétique.
- une mauvaise rotation du tube dans l'entrefer.
- une puissance trop élevée du champ radiofréquence qui sature le système de spins.
- une constante de temps trop grande, ainsi qu'un balayage trop rapide.

La sélection adéquate des valeurs de ces facteurs est particulièrement importante lorsqu'on veut obtenir la courbe d'intégration du spectre.

b) Intégration des spectres

L'intégration revêt une importance particulière pour la résolution de la microstructure des polydiènes par RMN. Dans le cas de de l'identification d'une substance à l'état pur, petite molécule ou homopolymère, la précision de l'intégration n'est pas fondamentale car les rapports des aires des pics sont toujours simples. Il n'en est plus de même dans le cas de substances pouvant être considérées comme des mélanges de plusieurs constituants élémentaires, par exemple des polymères comme les polydiènes constitués par différents motifs d'additions.

DEUXIEME PARTIE : LES POLYDIENES

CHAPITRE I : Les polyisoprènes

A - Généralités

Les polyisoprènes sont les polydiènes qui ont donné lieu au plus grand nombre de travaux. Ceci s'explique par l'intérêt industriel considérable que présentent ces élastomères. Les premières tentatives de synthèse d'une substance ayant la structure et les propriétés physiques du caoutchouc extrait d'arbres à latex, plus particulièrement de l'Hevea Brasiliensis, furent faites en 1897. Mais le but ne fut atteint qu'il y a une quinzaine d'années (4).

L'isoprène (ou méthyl-2-butadiène-1, 3), dont la formule brute fut établie par Michael FARADAY en 1826, fut isolé pour la première fois en 1860 par GREVILLE et ce n'est qu'en 1879 que W.A.TILDEN réussit à en établir la formule chimique développée :

$$H_2C = C(CH_3) - CH = CH_2$$

Ce n'est qu'il y a environ 25 ans que furent entreprises les premières études de la microstructure des caoutchoucs naturels par spectrophotométrie infrarouge. Pendant presque dix ans, ces études restèrent qualitatives et limitées à l'identification des bandes d'absorption les plus intenses.

En 1956, KOROTKOV, PIOTROVSKIJ et FERINGER (5) montraient que le caoutchouc d'hévéa devait ses propriétés d'élastomère à l'extrême régularité de l'enchaînement du monomère quasi exclusivement réalisé par addition en position 1, 4 cis. A la même époque, NATTA et CORRADINI (6) déterminaient les structures cristallines des caoutchoucs d'hévéa (~ 100 % d'additions 1, 4 cis) et de balata (~ 100 % d'additions 1, 4 trans).

Contrairement aux caoutchoucs naturels, les polyisoprènes de synthèse peuvent avoir des microstructures ou compositions très variées suivant la nature des amorceurs et des conditions de réalisation de la polymérisation. Ceci est apparu clairement dès que la

spectrophotométrie infrarouge permit d'obtenir des spectres d'absorption complets. Cependant, le faible pouvoir de résolution des premiers spectrophotomètres ne permettait pas encore d'atteindre des renseignements plus précis que les méthodes d'analyse chimique. Celles-ci connurent durant cette période de nombreux développements : ozonolyse, addition d'hydroperoxyde de benzoyle, addition d'iode par I Cl. Mais l'imprécision des résultats due principalement au caractère incomplet des réactions chimiques sur les polymères, et à la non-spécificité de beaucoup d'entre elles, les fit pratiquement abandonner au profit de l'emploi de la spectrophotométrie infrarouge dès que les perfectionnements techniques furent suffisants.

Les récents développements de la polymérisation de l'isoprène, avec l'obtention de polymères à haute teneur en additions 1-2 et 3-4, allaient reposer de manière aigue les problèmes de détermination de leur microstructure. En 1953, RICHARDSON et SACHER (7) proposèrent une première méthode d'analyse, bientôt suivie par de nombreuses autres dont nous ne citerons que les plus importantes (8, 9, 10, 1). Toutes ces méthodes reposent sur l'application de la loi de LAMBERT-BEER, les différents modes d'addition du monomère donnant des motifs fonctionnels étant considérés comme autant de constituants indépendants. Les difficultés rencontrées résident dans le choix des fréquences caractéristiques et aussi dans la détermination des coefficients d'absorption molaire des différents modes d'additions à ces fréquences caractéristiques.

B - Analyse qualitative des spectres IR

Cette analyse qualitative consiste à passer en revue toutes les bandes d'absorption que l'on observe dans les spectres des polyisoprènes. Comme nous le disions précédemment, seuls les deux homopolymères ~tout 1,4 cis et ~ tout 1,4 trans existent à l'état naturel. Sur la figure 5, nous avons représenté les spectres d'échantillons de ces 2 types d'homopolymères obtenus sous forme de films après évaporation de quelques gouttes d'une solution dans $C S_2$ sur un disque de $K B_r$. Les polyisoprènes tout 1,4 trans cristallisent facilement. Le phénomène se traduit sur les spectres par l'apparition de bandes d'absorption nouvelles. Sur la figure 6, nous avons représenté deux spectres de polyisoprènes tout 1,4 trans, l'un à l'état amorphe, l'autre partiellement cristallisé.

Les polyisoprènes étant constitués par des atomes d'hydrogène et de carbone, ces derniers saturés ou éthylèniques, certains groupes caractéristiques, - tels que les groupes méthyles, méthylèniques, liaisons éthylèniques mono, di ou trisubstituées -, demeurent quelque soient les types d'addition considérés.

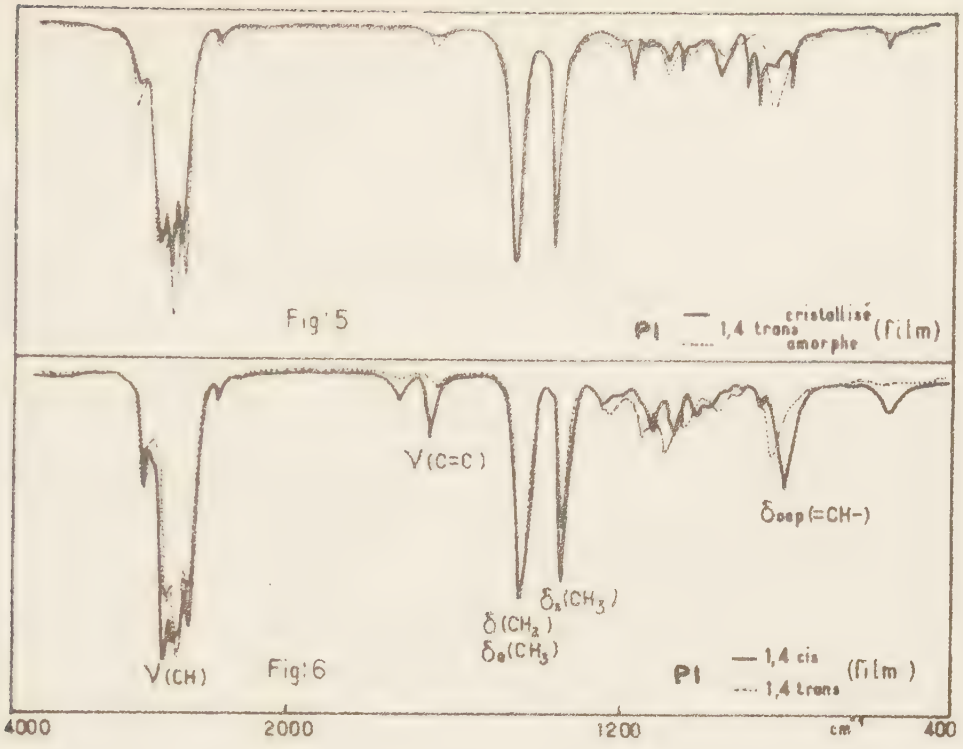
a) Les vibrations de valence carbone-hydrogène

Ces vibrations, représentées généralement par la lettre ν, sont celles qui présentent le caractère de fréquence de groupe le plus marqué, puisque tous les spectres de molécules contenant ces deux types d'atomes présentent un massif d'absorption très étroit compris entre 3.100 et 2.800 cm^{-1} (voir figure 5). Dans le cas des groupes méthyléniques et méthyles, contenant deux et trois atomes d'hydrogène, on distingue la vibration de valence asymétrique (ν_a) dite encore hors de phase et la vibration de valence symétrique (ν_s) dite en phase (figure 7). Ainsi, pour les groupes méthyles, on observe une bande d'absorption à 2924 cm^{-1} correspondant à $\nu_a\ CH_3$ et une autre à 2890 cm^{-1} correspondant à $\nu_s\ CH_3$. De la même façon, pour les groupes méthyléniques, on observe une bande à 2907 cm^{-1} ($\nu_s\ CH_2$) et une autre à 2833 cm^{-1} ($\nu_s\ CH_2$).

b) Les vibrations de déformation carbone-hydrogène.

De la même manière que pour les vibrations de valence, on distingue, pour les groupes méthyles, les vibrations de déformation symétrique et asymétrique $\delta_s\ CH_3$ et $\delta_a\ CH_3$ respectivement vers 1380 cm^{-1} et 1450 cm^{-1}. Pour les groupes méthylèniques, on distingue deux vibrations de déformation plane $\delta\ CH_2$ (vers 1450 cm^{-1}) et $r\ CH_2$ (vers 750 cm^{-1}), ainsi que deux déformations gauches $w\ CH_2$ (vers 1300 cm^{-1}) et $t\ CH_2$ (vers 1250 cm^{-1}).

Dans le cas des liaisons carbone-hydrogène où l'atome de carbone est engagé dans une liaison double, il existe de la même façon des déformations dans le plan et hors du plan de la liaison double. Ainsi, dans le cas des additions 1,4, on distingue une vibration δ_{inp} (=C ^{H}) et une vibration δ_{oop} (=C ^{H}) respectivement vers 1400 et 850 cm^{-1}. Les notations δ_{inp} et δ_{oop} sont anglosaxonnes et sont des abréviations de "in plane deformation" et "out of plane deformation".



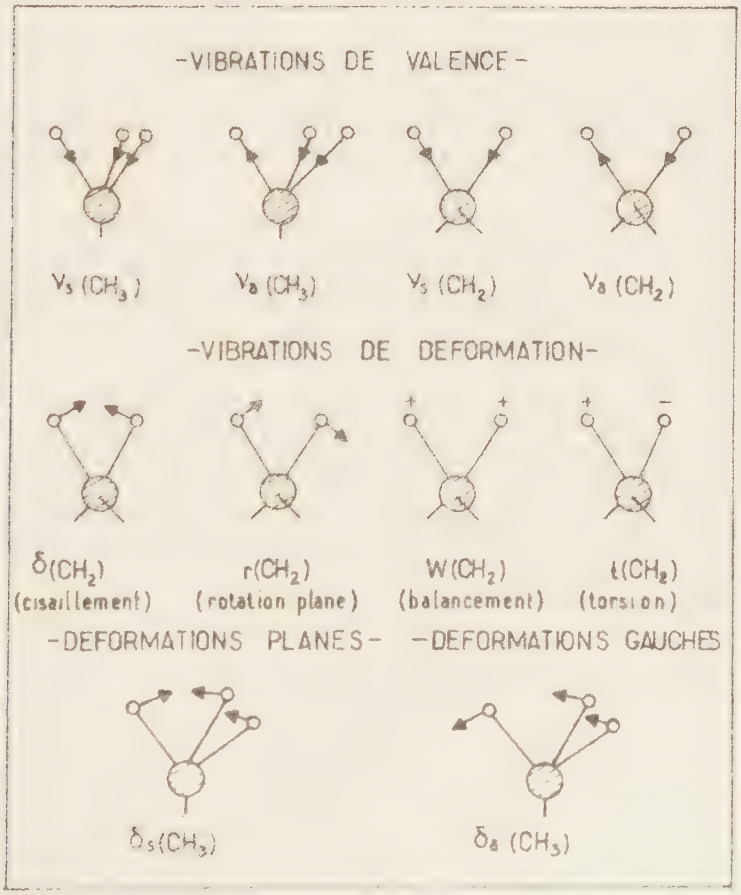


Fig:7 Vibrations de valence et de déformation des groupes méthyles et méthyléniques

c) Les vibrations de valence et de déformation carbone-carbone.

Parmi ces vibrations, la seule facilement identifiable est la vibration de valence de la liaison double ν C = C (vers 1650 cm^{-1}). Toutefois, dans le cas des polymères, cette vibration n'est observable que si la liaison double ne se trouve pas engagée dans la chaîne principale, car l'intensité de l'absorption est d'autant plus importante que la dissymétrie de l'environnement de cette liaison est grande. Dans les polyisoprènes, s'il s'agit de polymères tout 1,4 trans par exemple, l'absorption correspondante est quasiment inobservable ; elle est à peine plus importante dans les polyisoprènes tout 1,4 cis, mais au contraire relativement intense dans les cas des chaînes comportant des additions 1,2 et 3,4. En ce qui concerne toutes les autres vibrations carbone-carbone, et en particulier les vibrations des groupes $-CH_2-CH_2-$ et $=\underset{|}{C}-CH_3$, de grandes incertitudes règnent encore dans les assignations. Ceci s'explique par les intensités généralement faibles de ces vibrations qui sont "noyées" dans ce qu'on appelle "l'empreinte digitale" du spectre d'absorption infrarouge, c'est-à-dire dans la partie du spectre comprise entre 1.300 et 1.000 cm^{-1} (voir figure 5).

En comparant les spectres des polymères tout 1,4 cis et tout 1,4 trans aux spectres de polyisoprènes 1,4 cis et 3,4 et 1,2 + 3,4 (avec quelques pourcents d'additions 1,4) (figure 8), on peut observer les légères variations du contour spectral dans le domaine en question.

Cette étude rapide et purement qualitative des spectres d'absorption infrarouge suffit pour aborder l'étude quantitative des spectres des polyisoprènes en la complètant par les précisions portées dans le tableau 1 au sujet des bandes d'absorption essentielles des spectres de ces polymères, c'est-à-dire celles qui sont identifiées avec certitude, ainsi que certaines encore non identifiées, mais caractéristiques des homopolymères tout 1,4 cis ou tout 1,4 trans.

Tableau 1

cm^{-1}	Assignations	cm^{-1}	Assignations
1450	$\delta\ CH_2$ / $\delta_s\ CH_3$	1361	$w(CH_2)$
3076	$\nu_{CH}(=CH_2)$ add. 1,2	1150	add. 1,4 trans
3072	$\nu_{CH}(=CH_2)$ add. 3,4	1130	add. 1,4 cis
2924	$\nu_a\ CH_3$	906	δ oop $(=CH_2)$ add. 1,2
2907	$\nu_a\ CH_2$	888	δ oop $(=CH_2)$ add. 3,4
2890	$\nu_s\ CH_3$	845	δ oop (=CH-) add. 1,4 trans
2833	$\nu_s\ CH_2$		δ oop (=CH-) add. 1,4 cis
2717	add. 1,4 cis	572	add. 1,4 cis
1661	$\nu_{C=C}$ add. 1,4		
1642	$\nu_{C=C}$ add. 1,2 et 3,4		

Principales bandes d'absorption observables dans les spectres IR des polyisoprènes.

C - Analyse quantitative des spectres de polyisoprènes

Compte tenu de tout ce qui précède, il paraît clair que l'analyse quantitative par application de la loi de LAMBERT-BEER aux diverses bandes d'absorption identifiées ne pourra distinguer les chaînes purement linéaires des chaînes portant des branchements ou chaînes latérales. Elle fournira seulement les proportions des 4 modes d'addition possibles du monomère en position 1,4 cis, 1,4 trans, 1,2 et 3,4. Ces divers constituants étant chimiquement interdépendants, le choix de fréquences de groupe pour les caractériser, c'est-à-dire de vibrations aussi peu sensibles que possible à ces liens, est alors fondamental puisqu'il conditionne la validité des résultats auxquels nous voulons aboutir.

a) Sélection des fréquences caractéristiques

Il s'agit de sélectionner quatre fréquences caractéristiques des 4 modes d'addition.

1) Additions 1,2 et 3,4

Le choix de fréquences caractéristiques de ces deux types d'addition ne présente aucune difficulté. Sur les spectres de la figure 8, on peut en effet constater que les groupes latéraux isopropénylés et vinyles sont caractérisés par des absorptions importantes dans trois régions du spectre : à 3080 - 3070 cm^{-1} (ν_{CH}), à 1640 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$) et à 990 - 880 cm^{-1} (δ_{oop} = CH-). Le choix de la bande d'absorption correspondant à la vibration δ_{oop} s'impose pour plusieurs raisons :

- cette bande d'absorption ne présente pas (ou très peu) de recouvrement avec d'autres bandes d'absorption.
- son intensité est forte, ce qui augmente très utilement la précision des dosages.
- elle se trouve dans une région du spectre où le solvant utilisable (CS_2) présente une bonne transmission.

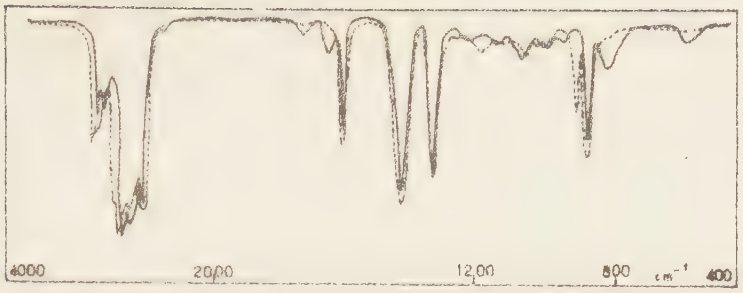


Fig:8 Spectres IR d'un polyisoprène 1,4+3,4 (—) et d'un polyisoprène riche en additions 1,2+3,4 (---) (films)

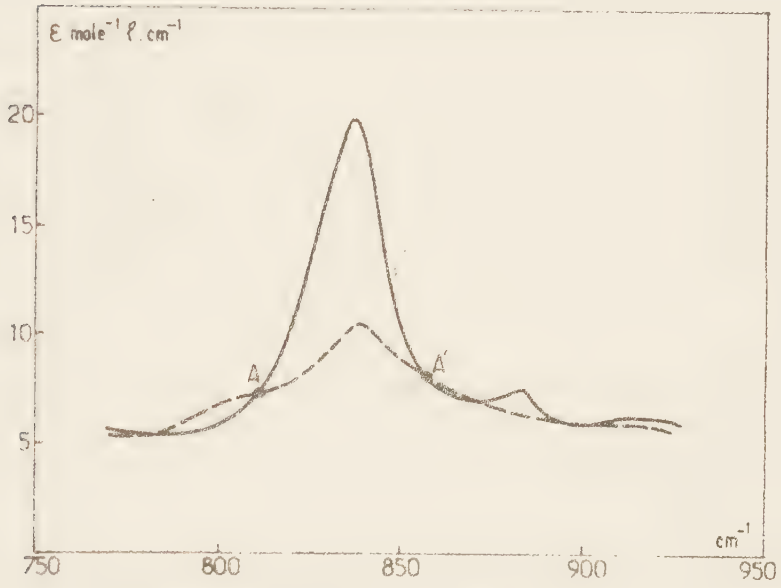


Fig: 9 Courbes de variation de $\varepsilon = f(\nu)$ pour les additions 1,4 cis (—) et 1,4 trans (---)

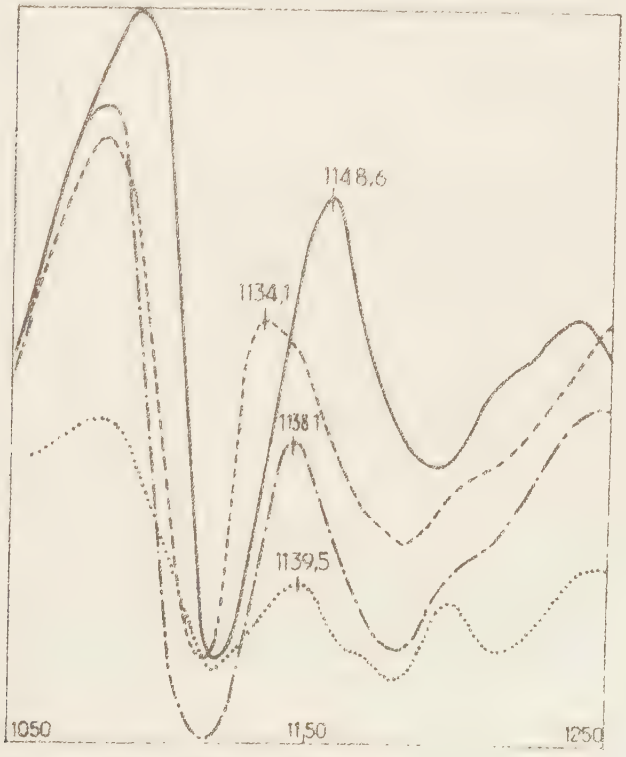
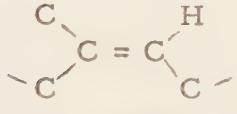


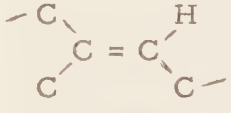
Fig: 10 Spectres de divers polyisoprènes dans la region 1150-1130 cm^{-1} (films)

2) Additions 1,4 cis et 1,4 trans

Le choix des fréquences caractéristiques de ces deux types d'addition pose des problèmes beaucoup plus délicats. Comme nous l'avons dit précédemment, les spectres de ces deux homopolymères ne présentent que de légères différences spectrales par suite de l'engagement des liaisons doubles dans le squelette de la macromolécule. Ceci s'explique encore plus clairement en faisant remarquer que les squelettes de ces deux types de chaîne présentent en réalité une fausse "isomérie" par rapport à la liaison double, comme on peut le constater ci-dessous



1,4 cis



1,4 trans

Parmi les bandes d'absorption susceptibles d'être sélectrionnées comme fréquences caractéristiques, trois ont retenu l'attention des chercheurs.

- Vibrations δ_{oop} (=CH-)

RICHARDSON et SACHER (7) utilisèrent les premiers cette vibration à des fins quantitatives. La faible résolution du spectrophotomètre utilisé ne permettait pas d'observer de différence entre les fréquences d'absorption maximale de cette vibration dans les deux homopolymères naturels. Par contre, les coefficients d'absorption varient du simple au double pour les formes 1,4 cis et 1,4 trans. L'utilisation de cette absorption dans l'analyse des spectres d'échantillons où les 2 types d'addition coexistent permet par conséquent de déterminer le rapport de leur concentration. Pour déterminer ces concentrations, il fallait compléter les mesures par le choix d'une autre fréquence permettant de déterminer la somme des concentrations des additions 1,4 cis et 1,4 trans. Deux points isobestiques des courbes de densité optique des 2 modes d'addition pouvaient jouer ce rôle (Figure 8). Cette procédure, seule applicable à l'époque, présente de nombreux inconvénients.

- Le choix d'un point isobestique pour déterminer la somme des concentrations de 2 vibrateurs est extrêmement délicat car l'absorption correspondante est sujette à de multiples causes de fluctuation expérimentale. En outre, et ceci est plus grave dans le cas des polyisoprènes, des variations dues à des glissements des fréquences d'absorption se produisent, d'où de grandes incertitudes dans les mesures. D'autre part, l'absence de polymères constitués entièrement par des additions 1,2 ou 3,4 ne permet pas de déterminer les contributions de ces modes d'addition dans cette région du spectre.

- Les coefficients d'absorption faibles de la vibration δ_{oop} (=CH-) des additions 1,4 obligent à effectuer les mesures soit dans des cellules de grandes épaisseurs, soit à de fortes concentrations. Le solvant utilisable dans cette région du spectre (CS_2) présentant une absorption assez intense à 850 cm^{-1}, les auteurs ont été conduits à choisir la deuxième solution en préconisant l'emploi de cellules de 0,5 mm d'épaisseur seulement. Mais, pour obtenir des absorptions suffisantes, il faut alors opérer sur des solutions d'environ 5 g/100 ml, dont la viscosité devient prohibitive dès que la masse moléculaire des polyisoprènes devient grande.

Nous avons refait ces expériences avec un spectrophotomètre plus dispersif (PE 125). On peut alors observer facilement les deux maxima relatifs aux additions 1,4 cis et 1,4 trans dans les polyisoprènes tout 1,4 cis et tout 1,4 trans, le premier à 845 cm^{-1} et l'autre à 835 cm^{-1}. Au cours d'expériences d'isomérie photo-induite des additions 1,4 cis et trans des 2 types de caoutchoucs naturels, GOLUB (11) a observé que ces maxima se rapprochent pour finir par être confondus quand les proportions relatives d'addition 1,4 cis et trans tendent vers 50 % dans les macromolécules. Cette constatation est importante car elle montre que le choix de ces vibrations comme vibrations caractéristiques des additions 1,4 cis et trans est impossible pour une analyse quantitative des copolymères statistiques des 2 modes d'addition puisqu'elles sont sensibles aux modes d'enchaînements des motifs.

- Absorption à 1150-1130 cm^{-1}

Ces absorptions ne peuvent pas encore être attribuées à une vibration déterminée : les assignations proposées sont, entre autres : $\omega\ CH_2$(12), $\delta\ CH_2$ (13) et ν_{C-CH_3} (14).

Elles ont pourtant été retenues par BINDER et RANSAW (9) pour établir une nouvelle méthode d'analyse à partir d'étalonnages réalisés avec des homopolymères naturels tout 1,4 cis et tout 1,4 trans. Cette méthode, comme la précédente, présente encore d'autres inconvénients. Comme dans le cas de la vibration δ_{oop} (=CH-), les expériences de GOLUB (11) ont prouvé que les fréquences d'absorption maximale subissent un glissement vers une valeur intermédiaire au cours des isomérisations des homopolymères 1,4.

D'autre part, KOSSLER et VODHENAL (15) ont observé que les absorptions à 1150 et 1130 cm^{-1} n'apparaissent pas dans les polyisoprènes de synthèse contenant des teneurs appréciables d'additions 3,4.

Nous avons repris cette dernière question, et l'on voit, sur la figure 10, que contrairement aux conclusions de KOSSLER et VODHENAL, les spectres de différents polyisoprènes tout 1,4 trans tout 1,4 cis, 1,4 cis + 3,4 et même 1,2 + 3,4 présentent tous un massif d'absorption dans cette région du spectre.

Ces observations, ajoutées à des considérations purement techniques défavorables à l'emploi de ces bandes d'absorption peu intenses et très complexes par suite de très nombreux recouvrements, nous ont conduit à rejeter également ces absorption dans la recherche d'une méthode d'analyse mieux élaborée.

- Vibrations δ_s CH_3

L'étude de la bande d'absorption correspondant à la vibration de déformation symétrique des groupes méthyles a été entreprise par de nombreux auteurs sur divers polymères : en 1959, WILLBOURNE (16) pour les polyéthylènes, en 1958, HUGHES et MARTIN (17) pour les polypropylènes, polybutènes et polypentènes. La conclusion essentielle des ces travaux est qu'ils ont prouvé que l'absorption des groupes méthyles est très sensible à leur localisation dans les molécules, c'est-à-dire qu'elle dépend beaucoup de la nature des groupes fonctionnels voisins.

Ce n'est qu'en 1963 que CIAMPELLI, MORERO et CAMBINI (1) proposèrent l'utilisation de cette vibration dans l'analyse des polyisoprènes. Elle s'avère en effet très avantageuse pour les raisons suivantes :

- la bande d'absorption qui lui correspond, ou le massif dans le cas de copolymère, est bien isolée par rapport au reste du spectre.

- son intensité est assez grande et, contrairement à la fréquence d'absorption maximale, est peu sensible à la nature de l'environnement.

- ne présentant par conséquent pas de glissement de fréquence en fonction du mode d'enchaînement des motifs structuraux 1,4 cis et 1,4 trans, les massifs d'absorption comportent toujours deux maxima aux fréquences observées pour les homopolymères 1,4 cis et 1,4 trans.

Des expériences complémentaires nous ont permis de confirmer que le tétrachlorure de carbone qui présente une absorption très faible dans cette région du spectre est un solvant qui convient parfaitement pour préparer des solutions très diluées ($\sim 0,3\%$) et opérer dans des cellules de forte épaisseur (d = 5 mm). Les conditions requises pour l'analyse des polyisoprènes même de forte masse sont donc satisfaites.

En conclusion, nous avons décidé de fonder notre méthode d'analyse sur les fréquences caractéristiques suivantes :

additions 1,4 trans	$\delta_s CH_3$	$\nu = 1383\ cm^{-1}$
additions 1,4 cis	$\delta_s CH_3$	$\nu = 1376,7\ cm^{-1}$
additions 1,2	$\delta_{oop} (=CH_2)$	$\nu = 906\ cm^{-1}$
additions 3,4	$\delta_{oop} (=CH_2)$	$\nu = 888\ cm^{-1}$

b) Détermination des coefficients d'absorption molaire aux fréquences caractéristiques.

Les fréquences caractéristiques étant choisies, il fallait ensuite déterminer les coefficients d'absorption ε_j^i des 4 types d'addition à ces fréquences à partir du système d'équations suivant :

$$D^i = \sum_{j=1}^{4} c_j \cdot \varepsilon_j^i \cdot d$$

i prenant les valeurs 1383, 1376,7, 906 et 888 cm^{-1}

j correspondant successivement aux 4 types d'addition

c_j étant la concentration en mole/l de l'addition j

d l'épaisseur de la cellule

L'étude qualitative des spectres des polyisoprènes naturels tout 1,4 cis et tout 1,4 trans nous permet, dans un premier stade, de simplifier ce système d'équation. En effet, sur la figure 11, nous avons porté les spectres de ces homopolymères en solution dans le sulfure de carbone à environ 0,3 %. On peut constater que :

1) la contribution de l'absorption de la vibration δ_{oop}(=CH-) des additions 1,4 trans à l'absorption des addtions 3,4 centrée autour de la fréquence 888 cm^{-1} est nulle.

2) il existe une très faible absorption relative aux additions 1,4 cis à 888 cm^{-1}. Cette absorption est en fait l'objet de nombreuses controverses car certains auteurs l'attribuent tout simplement à la présence de quelques pourcents d'additions 3,4 dans le caoutchouc naturel plutôt qu'à une vibration caractéristique de l'homopolymère 1,4 cis. En supposant même que cette deuxième hypothèse soit entièrement correcte, le fait de négliger la contribution des additions 1,4 cis à l'absorption observée à 888 cm^{-1} n'aurait pour conséquence extrême que de conduire à une quantité d'additions 3,4 à peine supérieure à la réalité dès que le taux d'additions 1,4 cis diminuerait dans les échantillons étudiés.

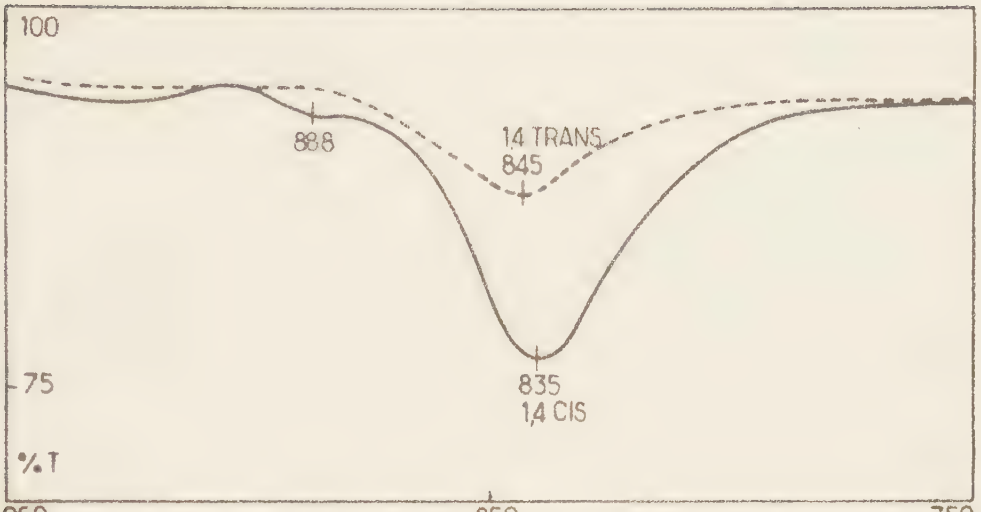


Fig: 11 Spectres IR des polyisoprènes 1,4 cis et 1,4 trans dans la region 800 - 900 cm^{-1} (solutions à ≃ 0,3 g / 100 cc dans CS_2 cellules de 1 m m)

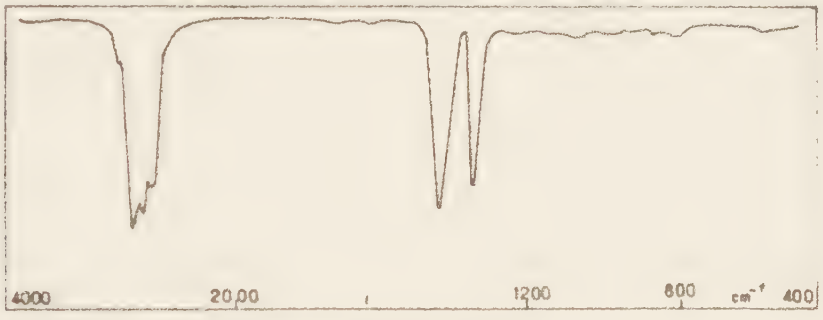


Fig: 12 Spectre I R d'un polyisoprène cyclisé (films)

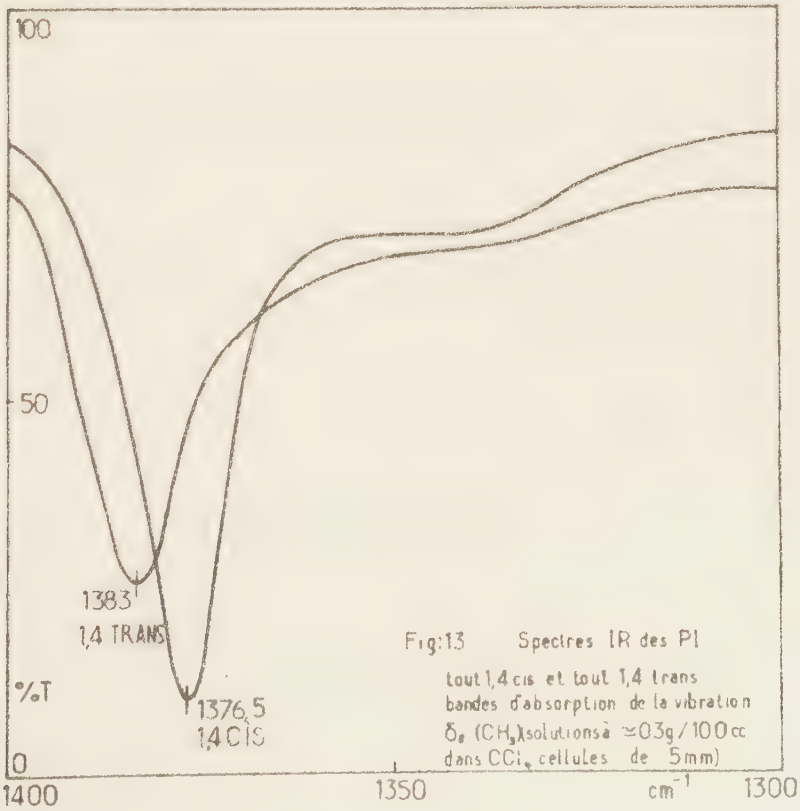


Fig: 13 Spectres IR des PI tout 1,4 cis et tout 1,4 trans bandes d'absorption de la vibration δ_s (CH_3) solutions à ≃ 0,3 g / 100 cc dans CCl_4 cellules de 5 mm)

Des considérations analogues nous permettent également, à partir de l'étude des spectres des polymères riches en additions 1,2 et 3,4 dont nous disposions, de préciser que les absorptions des additions 3,4 à 906 cm^{-1} et celles des additions 1,2 à 888 cm^{-1} sont également négligeables.

Le système de 4 équations se réduit ainsi au système plus simple :

(1) $D^{1383} = (c_{cis} \cdot \varepsilon^{1383}_{cis} + c_{trans} \cdot \varepsilon^{1383}_{trans} + c_{1,2} \cdot \varepsilon^{1383}_{1,2} + c_{3,4} \cdot \varepsilon^{1383}_{3,4}) \cdot d$

(2) $D^{1376,7} = (c_{cis} \cdot \varepsilon^{1376,7}_{cis} + c_{trans} \cdot \varepsilon^{1376,7}_{trans} + c_{1,2} \cdot \varepsilon^{1376,7}_{1,2} + c_{3,4} \cdot \varepsilon^{1376,7}_{3,4}) \cdot d$

(3) $D^{906} = c_{1,2} \cdot \varepsilon^{906}_{1,2} \cdot d$

(4) $D^{888} = c_{3,4} \cdot \varepsilon^{888}_{3,4} \cdot d$

Dans les équations (1) et (2), les 4 coefficients d'absorption des additions 1,4 cis et 1,4 trans à 1383 et 1376,7 cm^{-1} sont directement mesurables sur les homopolymères naturels.

Pour déterminer les 4 autres coefficients des équations (1) et (2) relatifs aux additions 1,2 et 3,4 qui ne sont pas accessibles directement par des mesures sur des homopolymères, on peut envisager deux moyens :

- extrapoler aux polymères les valeurs obtenues sur des oléfines modèles.

- ou bien l'utilisation de polymères riches en ces 2 modes d'addition à condition d'être en mesure d'en déterminer la microstructure par une autre méthode.

Nous discuterons ultérieurement ces deux possibilités en fonction de nos résultats expérimentaux pour montrer que seule la seconde est correcte.

1) Extrapolation aux polymères des valeurs des coefficients d'absorption des additions 1,2 et 3,4 obtenues à partir d'oléfines modèles.

Ce processus était le seul possible jusqu'à ces toutes dernières années. Il a été appliqué par RICHARDSON et SACHER (7) en 1953 et depuis lors leurs résultats sont utilisés dans les analyses. Le principe de l'opération est simple : si les coefficients d'absorption subissent des variations, souvent importantes, en passant d'une molécule à une autre, la théorie prévoit que l'intensité intégrée de la bande d'absorption (voir première partie) doit rester constante. Ceci n'est vrai qu'à la condition que la bande d'absorption soit toujours parfaitement isolée. RICHARDSON et SACHER ont alors admis que la détermination de la valeur moyenne des intensités intégrées mesurées sur une série d'oléfines était un moyen suffisant pour compenser les approximations dues à des recouvrements partiels. Il suffit ensuite de calculer à partir des spectres de polyisoprènes la valeur du coefficient d'absorption molaire.

2) Préparation d'homopolymères 1,2 et 3,4

La préparation d'homopolymères 1,2 n'est pas encore possible. Par contre celle d'homopolymère 3,4 a paru avoir été réalisée au laboratoire NATTA si l'on se réfère aux travaux de spectrophotométrie IR de CIAMPELLI, MORERO et CAMBINI (1),et aussi par WANG FO SHUNG, DOLGOPLOSK et ERUSALIMSKIJ (18). Il est pourant curieux de constater que la valeur de $\varepsilon^{888}_{3,4}$ qu'ils ont ainsi calculé est d'un ordre de grandeur moitié moindre de celui mesuré sur les modèles. Nous reviendrons sur cette conclusion. Mais d'ores et déjà, certains résultats postérieurs laissaient prévoir une erreur d'interprétation des spectres IR. Comme l'ont prouvé les travaux de KOSSLER et coll. (19) la cyclisation des unités 3,4 des polyisoprènes est quasiment indécelable par le simple examen qualitatif des spectres IR, la structure cyclique ne présentant pas d'absorptions caractéristiques, et se traduisant au contraire par un grand appauvrissement du spectre en général (figure 12). Ce résultat confirme l'hypothèse de BINDER (20) selon laquelle la faiblesse excessive de la valeur de $\varepsilon^{888}_{3,4}$ de CIAMPELLI et coll. pourrait résulter d'un taux de cyclisation élevé d'additions 3,4.

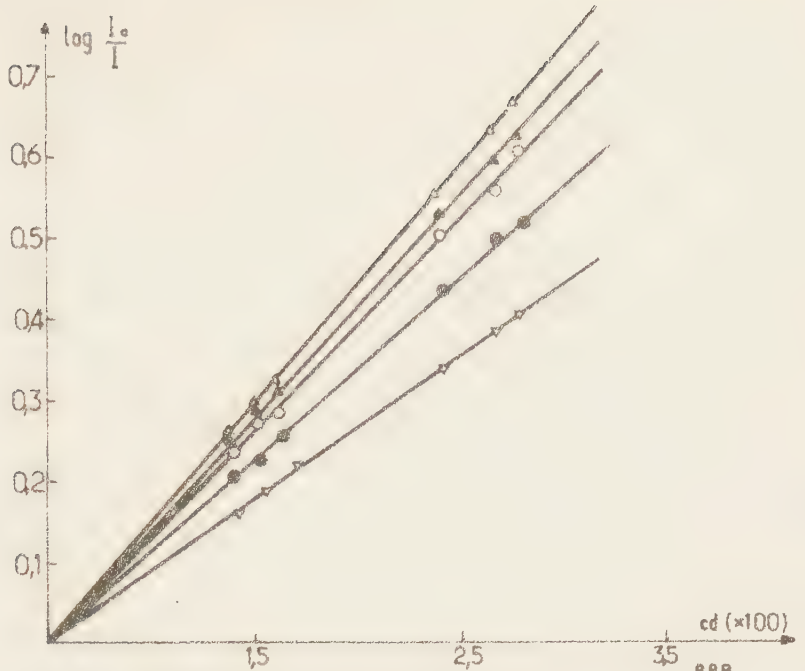


Fig: 14 Détermination du coefficient d'absorption molaire $\varepsilon^{888}_{3,4}$

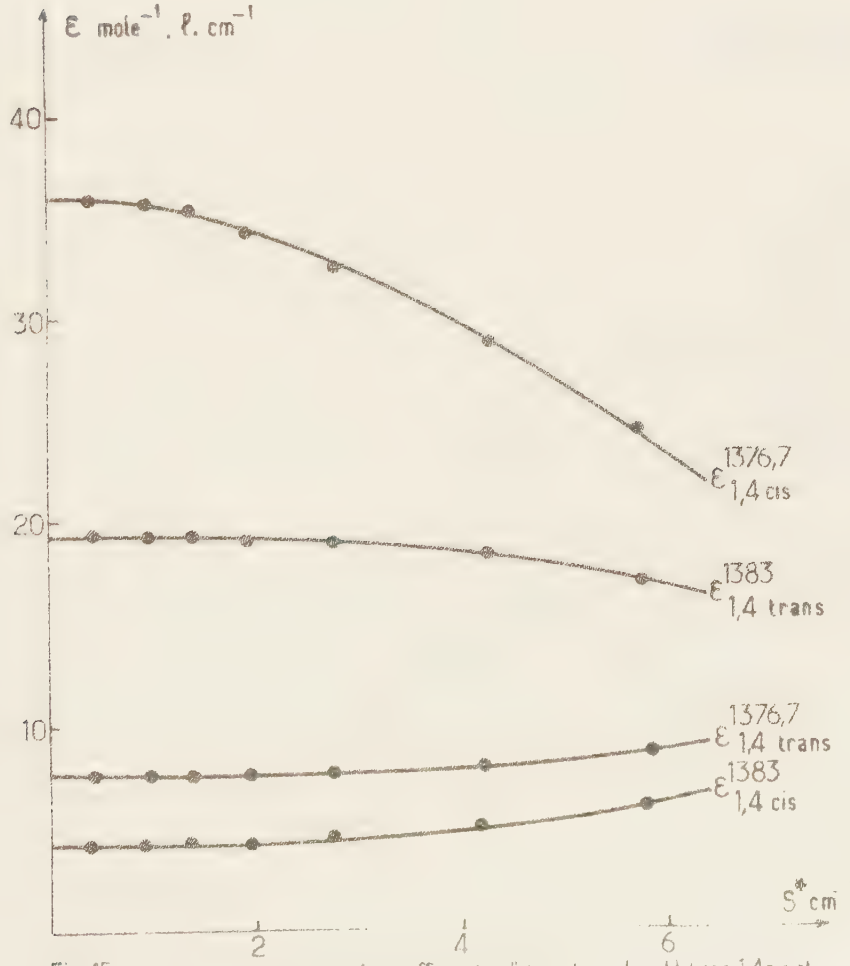


Fig: 15 Courbes de variation des coefficients d'absorption desadditions 1,4 cis et 1,4 trans des PI en fonction de S*

3) Utilisation parallèle de la spectrométrie de RMN

La publication partielle de nos travaux (21 à 24) a déjà fourni la preuve que l'étude conjointe et systématique des spectres d'absorption IR et de RMN des échantillons de polyisoprènes en fonction de leur microstructure est un moyen très puissant pour progresser dans l'assignation des pics de résonance en RMN et dans la détermination des coefficients d'absorption en spectrophotométrie IR. Les résultats et les méthodes mises au point seront détaillés en fonction du plan choisi pour construire cet exposé, au détriment parfois d'un ordre expérimental plus logique. Dans les paragraphes suivants, nous anticiperons par exemple en utilisant des résultats de l'étude des spectres de RMN avant d'en avoir donné la méthode d'obtention qui sera décrite plus loin.

4) Détermination de $\varepsilon_{1,4\ cis}$ et $\varepsilon_{1,4\ trans}$ aux deux fréquences $s(CH_3)$ 1,4 cis = 1376,7 cm^{-1} et $s(CH_3)$ 1,4 trans = 1383 cm^{-1}

(voir publication 22)

Des échantillons des homopolymères naturels purifiés par mise en solution benzénique et précipitation par l'acétone puis, après remise en solution benzénique, par le méthanol, ont été utilisés pour déterminer ces 4 coefficients à partir de solutions dans le tétrachlorure de carbone (figure 13). Cette détermination a été faite à 3 concentrations en fonction de l'épaisseur des cellules. On obtient ainsi un faisceau de droites si on porte $\log \frac{I_0}{I}$ en fonction du produit c.d pour différentes valeurs de la largeur spectrale de fente S^* (figure 14). Comme nous l'avions dit dans la première partie, la largeur spectrale de fente finie des spectrophotomètres a pour conséquence que les coefficients d'absorption mesurés sont inférieurs à la valeur théorique. Cependant, le haut pouvoir de résolution de l'appareil utilisé pour nos mesures, ainsi que la largeur des bandes d'absorption des polymères, permettent, en traçant les courbes de variation des coefficients mesurés en fonction de la largeur spectrale de fente S^*, d'obtenir facilement la valeur extrapolée pour une fente infiniment fine (figure 15).

5) Détermination de $\mathcal{E}^{888}_{3,4}$, coefficient d'absorption de la vibration $\delta_{oop}(=CH_2)$ des additions 3,4 à 888 cm^{-1} (publication 21)

Comme nous l'avons dit précédemment, cette détermination impliquait au préalable que la détermination du taux d'additions 3,4 dans les échantillons considérés ait pu être réalisée par une autre technique, celle-ci étant la spectrométrie de RMN.

Nous avons sélectionné 8 échantillons de polyisoprènes provenant de deux laboratoires différents, mais qui se sont révélés comme étant constitués exclusivement par des additions 1,4 cis + 3,4. Les quatre premiers ont été obtenus en amorçant la polymérisation par un métal alcalino-terreux (25), et les 4 suivants par des catalyseurs du type ZIEGLER-NATTA (26). Dans le tableau 2, nous avons rassemblé les résultats de nos analyses par RMN. Ils montrent que le taux d'additions 3,4 couvre opportunément un domaine relativement large de 17 % à 60 %. Les cyclisations parasites, qui diminueraient le taux d'insaturation totale, sont négligeables dans toutes la série d'échantillons.

Comme dans le cas des absorptions relatives aux additions 1,4 à 1383 et 1376,7 cm^{-1}, nous avons d'abord opéré à largeur spectrale de fente S^* constante, afin de vérifier qu'en introduisant dans les calculs les taux d'additions 3,4 fournis par la RMN, le dépouillement des spectres IR permettait bien de retrouver une valeur constante de $\mathcal{E}^{888}_{3,4}$. Les calculs ont été faits en prenant comme ligne de base la droite tracée entre les fréquences 940 et 760 cm^{-1} qui est quasiment horizontale (figure 16). On voit sur le tableau 2 où nous avons porté, à titre d'exemple, les valeurs obtenues, dans CS_2, pour d = 1,047 mm et S^* = 1,7 cm^{-1}, que la dispersion des résultats par rapport à la valeur moyenne 191 $mole^{-1}.l.cm^{-1}$ reste inférieure à $\pm$ 2 % : elle reste de l'ordre des erreurs d'expérience.

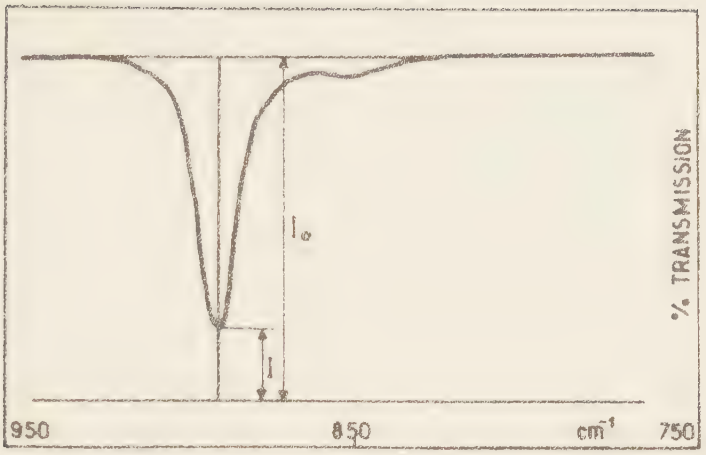


Fig:16 Absorption de la vibration δ_{oop} ($=CH_2$) des additions 3,4 à 888 cm^{-1} (solution dans CS_2 à $\simeq$ 0,3g/100cc Cellules de 1mm)

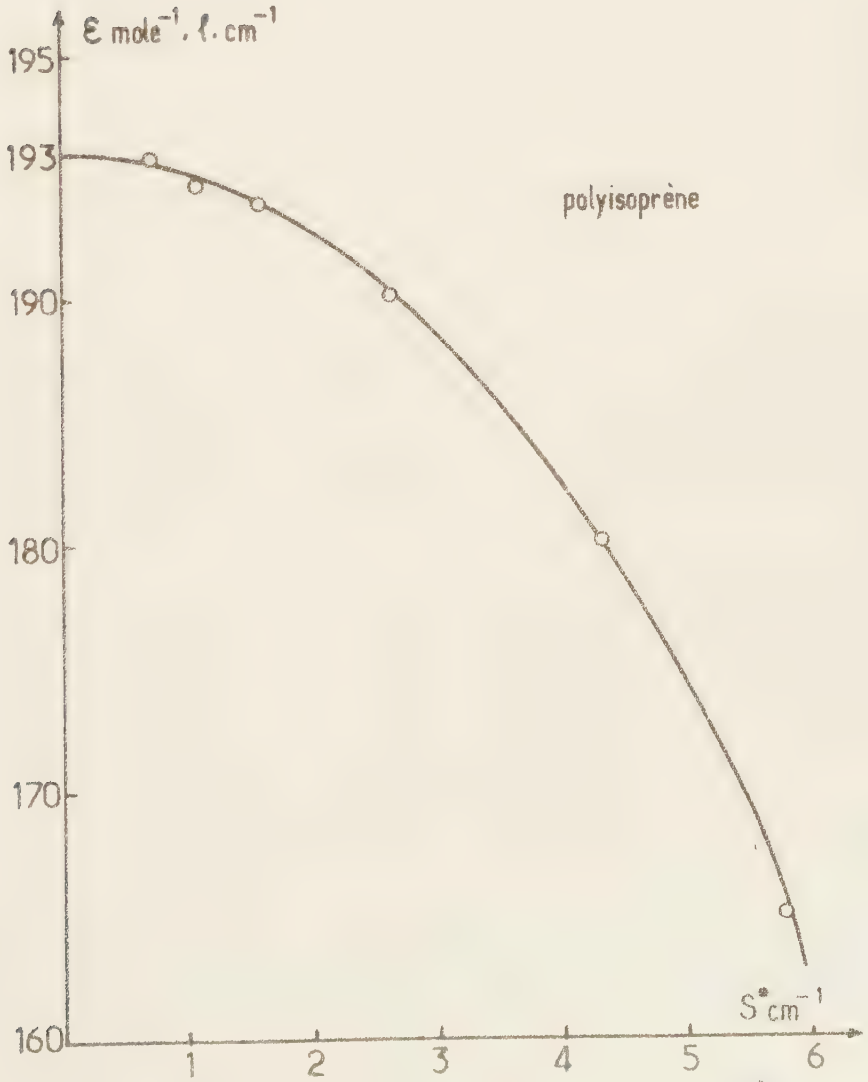


Fig:17 Courbe de variation de $\varepsilon^{888}_{3,4}$ en fonction de S^*

Tableau 2

Echantillon n°	cg/100 cm^3	% 34 par RMN	$\log \frac{I_o}{I}$	$\varepsilon^{888}_{3,4}$ $mole^{-1}.l.cm^{-1}$
1	0,382	37	0,418	192
2	0,270	40	0,313	188
3	0,283	58	0,492	195
4	0,502	60	0,875	188
5	0,360	17	0,149	188
6	0,388	37	0,423	191
7	0,348	39	0,405	190
8	0,322	25	0,250	195

Détermination de $\varepsilon^{888}_{3,4}$ pour $S^* = 1,7\ cm^{-1}$

Nous avons ensuite déterminé la courbe de variation de $\varepsilon^{888}_{3,4}$ en fonction de S^* dans le domaine des valeurs comprises entre 0,5 et 5,6 cm^{-1} couvert par l'appareil. On voit sur la figure 17 que la valeur théorique $^*\varepsilon^{888}_{3,4} = 193\ mole^{-1}.l.cm^{-1}$ qui correspondrait à l'usage d'un rayonnement monochromatique est pratiquement attiente pour $S^* \leq 1\ cm^{-1}$.

Nous avons enfin refait les expériences de spectrophotométrie IR avec les diméthyl-2,3-pentène-1 et diméthyl-2,3-hexène-1 pour comparer nos valeurs à celles obtenues par RICHARDSON et SACHER (7). Ces deux oléfines avaient en effet été utilisées, parmi d'autres, par ces auteurs pour atteindre la valeur de $\varepsilon^{888}_{3,4}$ applicable aux polyisoprènes. Nous avons porté sur la figure 18 les courbes de variation des coefficients d'absorption de la bande correspondant à la vibration $\delta_{oop}(=CH_2)$ de ces modèles. Les valeurs théoriques extrapolées $^*\varepsilon$ ne sont plus directement accessibles, les bandes d'absorption étant plus fines que dans le cas des polymères, par suite sans doute des interactions intermoléculaires plus grandes dans le dernier cas.

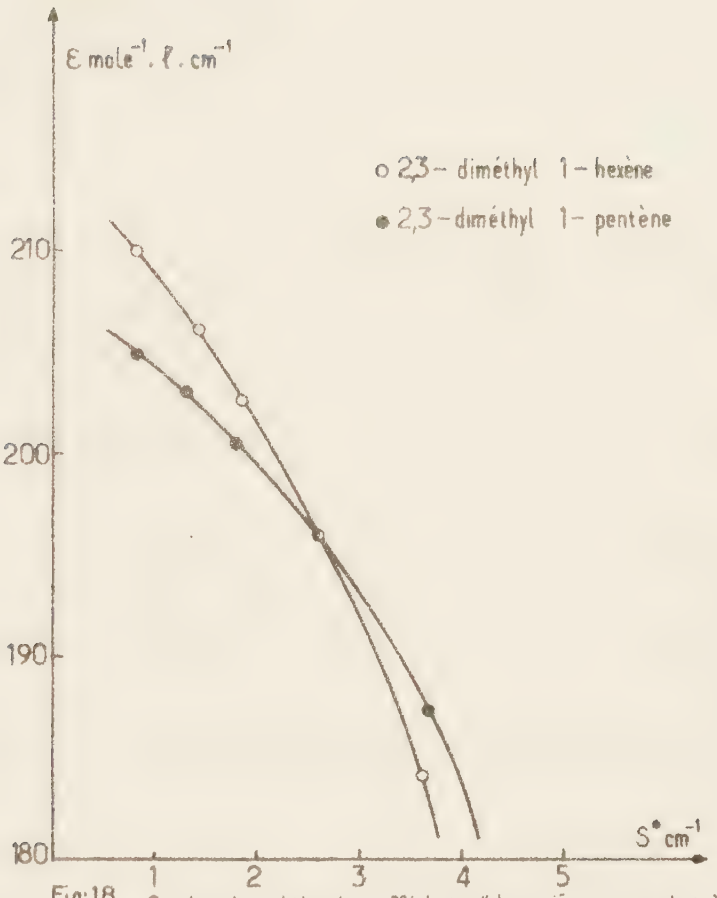


Fig: 18 Courbes de variation des coefficients d'absorption correspondant à la vibration $\delta_{oop}(=CH_2)$ des oléfines modèles des additions 3,4 en fonction de S^*

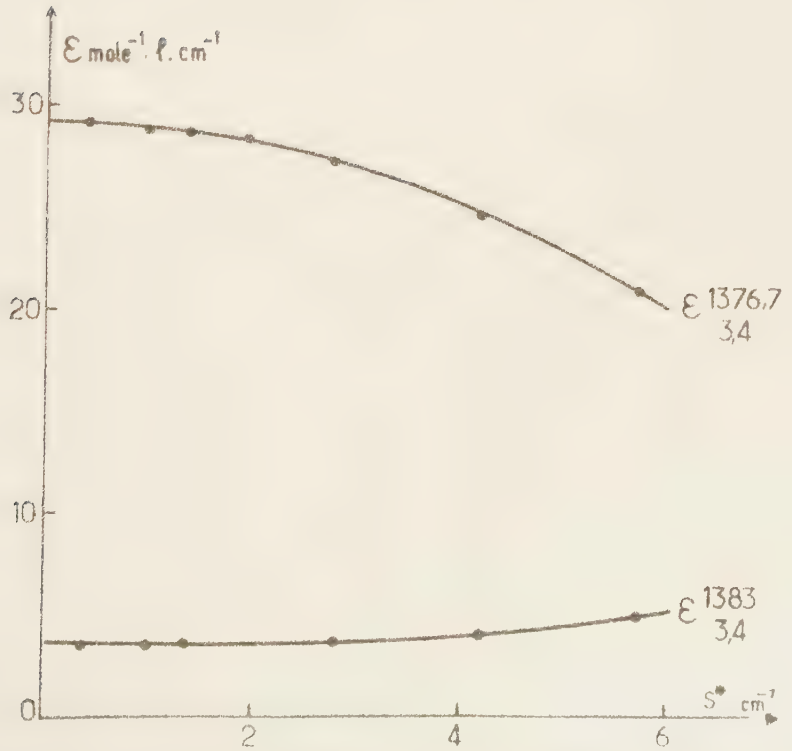


Fig: 19 Courbes de variation des coefficients $\varepsilon^{1376,7}_{3,4}$ et $\varepsilon^{1383}_{3,4}$ en fonction de S^*

Contrairement aux résultats de RICHARDSON et SACHER, les valeurs de ε que nous avons obtenues pour les oléfines sont supérieures à celle obtenue pour le polymère, ce qui tendrait à mettre en doute la pureté des produits utilisés par ces auteurs.

6) Déterminations de $\varepsilon_{3,4}$ à 1383 et 1376,7 cm^{-1} (publication 23)

Connaissant les coefficients d'absorption des additions 1,4 à ces deux fréquences 1383 et 1376,7 cm^{-1}, et la teneur en addition 3,4 des échantillons précédents, il était possible de déterminer les coefficients d'absorption des additions 3,4 à ces deux fréquences.

Ces polymères n'étant constitués que par des additions 1,4 cis et 3,4, les résultats cherchés s'obtiennent directement à partir des équations

$$D^{1383} = (\varepsilon^{1383}_{1,4\,cis} \cdot c_{1,4\,cis} + \varepsilon^{1383}_{3,4} \cdot c_{3,4})d$$

$$D^{1376,7} = (\varepsilon^{1376,7}_{1,4cis} \cdot c_{1,4cis} + \varepsilon^{1376,7}_{3,4} \cdot c_{3,4})d$$

A titre d'exemple, les valeurs obtenues pour $S^* = 1,3\,cm^{-1}$ sont portées dans le tableau 3.

Tableau 3

Echantillon n°	Analyse par RMN %3,4	%1,4cis	$\varepsilon^{1376,7}_{3,4}$ pour $S^* = 1,3\ cm^{-1}$	$\varepsilon^{1383}_{3,4}$ pour $S^* = 1,3\ cm^{-1}$
1	37	63	29,9	3,6
2	40	60	29,6	3,4
3	58	42	27,7	3,6
4	60	40	28,6	3,8
5	17	83	26,7	3,5
6	37	63	29,1	3,6
7	39	61	27,5	3,8
8	25	75	29,7	3,5

Détermination des coefficients $\varepsilon^{1376,7}_{3,4}$ et $\varepsilon^{1383}_{3,4}$ pour $S^* = 1,3\ cm^{-1}$

Nous avons ensuite étudié la variation des coefficients calculés en fonction de S^* (figure 19).

On peut constater que l'accord entre les valeurs obtenues est tout aussi satisfaisant qu'en ce qui concernait ceux de l'absorption des additions 3,4 à 888 cm^{-1}. La faible dispersion par rapport aux valeurs moyennes $\varepsilon^{1376,7}_{3,4} = 28,6$ $mole^{-1}.l.cm^{-1}$ et $\varepsilon^{1383}_{3,4} = 3,6$ $mole^{-1}.l.cm^{-1}$ est une preuve supplémentaire de la validité des hypothèses faites au cours de l'interprétation des spectres de RMN de ces échantillons, en particulier celle d'un taux de cyclisation négligeable.

Nous pouvons noter également que les valeurs auxquelles nous sommes arrivées sont voisines de celles de CIAMPELLI et coll., contrairement à ce qui s'était produit pour l'absorption 3,4 à 888 cm^{-1}. Cette constatation apporte un argument supplémentaire à l'hypothèse de la présence de cycles dans les polymères utilisés par ces auteurs pour leurs études de microstructure. En effet, comme on peut le constater sur la figure 12, un polyisoprène 3,4 cyclisé ne présente plus d'absorption à 888 cm^{-1}, mais présente toujours une absorption à 1376 cm^{-1}, correspondant aux groupes méthyles sur les cycles condensés. Ceci entraîne évidemment la détermination d'un coefficient des additions 3,4 à 888 cm^{-1} très sensiblement inférieur à la valeur vraie, et à la détermination de coefficients à 1376,7 et 1383 cm^{-1} qui peuvent être proches de la valeur vraie, pourvu que les groupes méthyles des additions 3,4 (groupe isopropényle) et ceux des cycles condensés aient des absorptions du même ordre de grandeur.

7) Détermination de $\varepsilon^{906}_{1,2}$, coefficent d'absorption de la vibration $\delta_{oop}(=CH_2)$ des additions 1,2 à 906 cm^{-1} (publication 24)

En suivant un processus analogue à celui utilisé pour la détermination de $\varepsilon^{888}_{3,4}$, nous avons déterminé le coefficient d'absorption molaire de la vibration $\delta_{oop}(=CH_2)$ des groupes vinyles des additions 1,2 à 906 cm^{-1}, en utilisant une deuxième série d'échantillons, sélectionnés cette fois en fonction de leur richesse en additions 1,2 et 3,4. Les troispremiers ont été obtenus en amorçant la polymérisation par un métal alcalino-terreux en milieu très polaire (HMPT) (25), et les 3 suivants par des catalyseurs du type ZIEGLER-NATTA (26).

L'analyse quantitative des divers taux d'additions réalisée par spectrométrie de RMN a donné les résultats portés dans le tableau 4. Les mesures de spectrophotométrie IR ont été réalisées dans des cellules de 1 mm d'épaisseur, à des concentrations de l'ordre de 0,5 g/100 cm^3 dans CS_2.

Tableau 4

Echantillon n°	cg/100 cm^3	% 1,2 par RMN	$\log \frac{I_o}{I}$	$\varepsilon^{906}_{1,2}$ $mole^{-1}.l.cm^{-1}$
1	47,2	32	0,272	117
2	51,5	30	0,288	127
3	53,7	34	0,353	125
4	48,3	41	0,363	118
5	50,7	49	0,485	126
6	47,9	46	0,418	123

Détermination de $\varepsilon^{906}_{1,2}$ pour $S^* = 1,7\ cm^{-1}$

Nous avons tout d'abord opéré à largeur spectrale de fente constante afin de vérifier, dans ce cas aussi, qu'en introduisant dans les calculs les taux d'additions 1,2 fournis par la RMN, les spectres IR permettaient bien de retrouver une seule et même valeur de $\varepsilon^{906}_{1,2}$. Les résultats, pour $S^* = 1,7\ cm^{-1}$, sont portés dans le tableau 4. Comme dans le cas des additions 3,4, on voit que l'écart moyen par rapport à la valeur moyenne $\varepsilon^{906}_{1,2} = 123\ mole^{-1}.l.cm^{-1}$ reste inférieur à 3 %, et, de ce fait, largement dans le domaine des erreurs d'expérience compte tenu du processus de détermination suivi.

Nous avons ensuite déterminé la courbe de variation de $\varepsilon^{906}_{1,2}$ en fonction de S^* dans le domaine des valeurs de S^* comprises entre 0,5 et 5,6 cm^{-1} (figure 20).

Pour les mêmes raisons que dans le cas des additions 3,4, nous avons répété les expériences de spectrophotométrie IR avec le pentène-1 et le diméthyl-3,3-butène-1. Ces deux oléfines avaient également été utilisées par RICHARDSON et SACHER pour déterminer $\varepsilon^{906}_{1,2}$ des polyisoprènes.

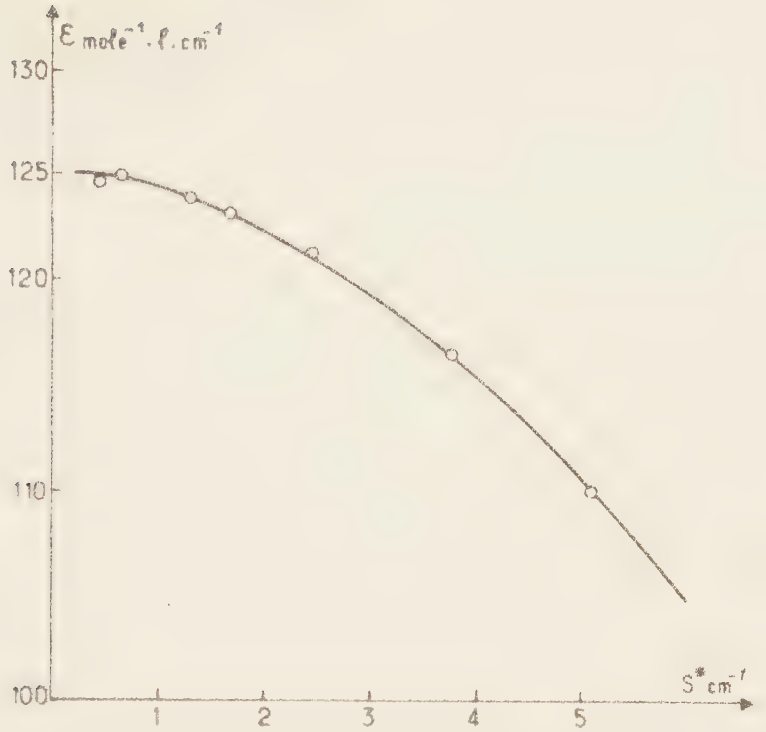


Fig:20 Courbe de variation de $\varepsilon_{1,2}^{906}$ en fonction de S^*

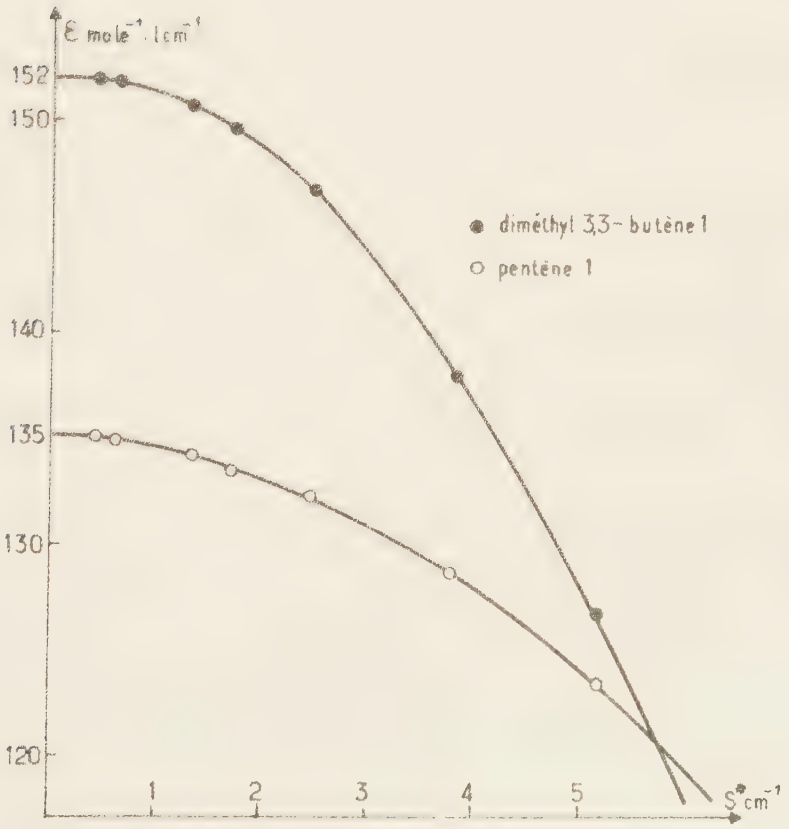


Fig:21 Courbes de variation des coefficients d'absorption correspondant à la vibration $\delta_{=CH_2}(=cu_2)$ des oléfines modèles des additions 1,2 en fonction de S^*

Contrairement au cas des oléfines modèles des additions 3,4, on voit sur la figure 21 que la largeur de la bande d'absorption est suffisante pour que la détermination de la valeur de $^{*}\ \varepsilon^{906}_{1,2}$ pour une fente finie ait été possible par extrapolation. Là encore, nos valeurs sont très différentes de celles obtenues par RICHARDSON et SACHER, et les valeurs qu'ils ont obtenues pour les oléfines sont inférieures à celle du polymère, ce qui paraît assez difficilement explicable plysiquement.

8) Détermination de $\varepsilon_{1,2}$ à 1383 et 1376,7 cm^{-1}

La détermination de ces deux derniers coefficients fournit les derniers renseignements nécessaires pour pouvoir déterminer correctement les taux d'additions des additions 1,4 à partir des mesures à 1383 et 1376,7 cm^{-1}.

En utilisant la même deuxième série d'échantillons que pour la détermination de $\varepsilon^{906}_{1,2}$, nous avons pu déterminer ces coefficients à partir des équations

$$D^{1383} = \left(\varepsilon^{1383}_{1,4\,trans}\, c_{1,4\,trans} + \varepsilon^{1383}_{3,4} \cdot c_{3,4} + \varepsilon^{1383}_{1,2} \cdot c_{1,2} \right) d$$

$$D^{1376,7} = \left(\varepsilon^{1376,7}_{3,4} \cdot c_{1,4\,trans} + \varepsilon^{1376,7}_{3,4} \cdot c_{3,4} + \varepsilon^{1376,7}_{1,2} \cdot c_{1,2} \right) d$$

où les seules inconnues restantes sont $\varepsilon^{1383}_{1,2}$ et $\varepsilon^{1376,7}_{1,2}$

Dans le tableau 5, nous avons porté les valeurs obtenues pour une largeur spectrale de fente $S^{*} = 1,3\ cm^{-1}$, les concentrations étant de l'ordre de 0,3 g/100 cm^3 dans $C Cl_4$, les épaisseurs des cellules de mesure étant égales à 5 mm. Là encore, on peut constater que l'accord entre les valeurs moyennes $\varepsilon^{1376,7}_{1,2} = 17,3\ mole^{-1}.l.cm^{-1}$ et $\varepsilon^{1383}_{1,2} = 7,1\ mole^{-1}.l.cm^{-1}$ reste satisfaisant. Enfin, sur la figure 22, nous avons porté les courbes de variation des deux coefficients en fonction de S^{*}.

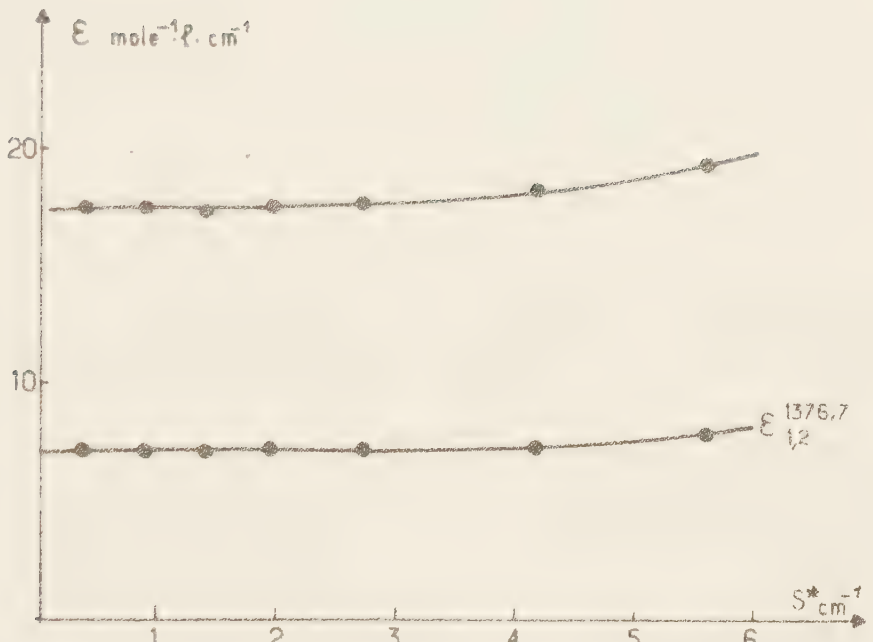


Fig:22 Courbes de variation des coefficients $\varepsilon^{1383}_{1,2}$ et $\varepsilon^{1376,7}_{1,2}$ des additions 1,2 des PI en fonction de S^*

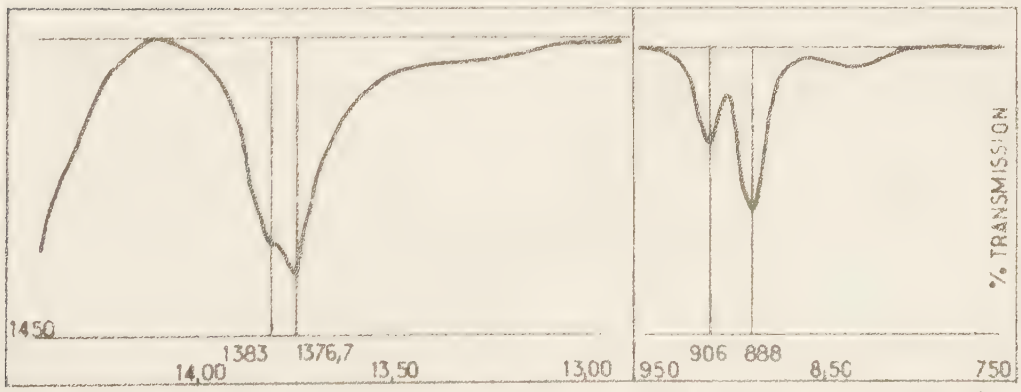


Fig:23 Spectres IR partiels d'un polyisoprene dans les regions 950 – 750 cm^{-1} et 1450 – 1300 cm^{-1}

Tableau 5

Echantillon n°	Analyse par RMN % 1,2	% 3,4	% 1,4 trans	$\varepsilon^{1376,7}_{1,2}$ pour $S^* = 1,3 cm^{-1}$	$\varepsilon^{1383}_{1,2}$ pour $S^* = 1,3 cm^{-1}$
1	32	36	32	17,0	7,4
2	30	62	8	17,5	6,9
3	34	47	19	17,3	7,2
4	41	50	9	17,8	7,1
5	49	51	0	17,3	7,4
6	46	42	12	16,9	6,9

c) Utilisation de ces résultats dans la mise au point d'un protocole expérimental permettant d'analyser quantitativement la microstructure des polyisoprènes par IR.

Les 10 coefficients indispensables pour une analyse quantitative complète des polyisoprènes quelque soit leur composition sont rassemblés dans le tableau 6, à côté des solvants, concentrations, épaisseurs de cellules et largeur spectrale de fente S^* que nous préconisons pour réaliser les mesures.

	888 cm^{-1} 1mm $S^* = 1,7 cm^{-1}$	906 cm^{-1} CS_2	1376,7 cm^{-1} 5mm $S^* = 1,3 cm^{-1}$	1383 cm^{-1} CS_2
1,2	-	123	17,3	7,1
3,4	191	-	28,6	3,6
1,4cis	-	-	35,6	4,0
1,4trans	-	-	7,5	19,2

Coefficient d'absorption en $mole^{-1}.l.cm^{-1}$ des 4 modes d'addition des PI aux 4 fréquences caractéristiques.

1 - Processus expérimental

L'échantillon de polyisoprène est mis en solution, à environ 0,3 g/100 cc, dans deux fioles jaugées de 10 ml par exemple, l'une contenant du sulfure de carbone, l'autre du tétrachlorure de carbone. La concentration choisie est suffisamment faible pour qu'aucun problème de mise en solution ne se pose, quand les polymères ne sont pas réticulés.

Après règlage adéquat du spectrophotomètre (choix de la largeur spectrale de fente pour l'étude de la région utile du spectre d'absorption), on enregistre le spectre différentiel de la solution et du solvant contenus dans des cellules.

- de 1 mm pour étudier dans CS_2 l'absorption entre 950 et 760 cm^{-1}

- de 5 mm pour étudier dans $C Cl_4$ l'absorption entre 1450 et 1300 cm^{-1}

Nous donnons à titre d'exemple, sur la figure 23, les spectres obtenus pour un échantillon de polyisoprène constitué par les différents modes d'additions de l'isoprène.

Ces absorptions ayant été mesurées de la manière indiquée sur cette dernière figure, il suffit alors de résoudre les équations suivantes :

(1) $D^{888} = \varepsilon^{888}_{3,4} \cdot c_{3,4} \cdot d$ permet de déterminer $c_{3,4}$

(2) $D^{906} = \varepsilon^{906}_{1,2} \cdot c_{1,2} \cdot d$ permet de déterminer $c_{1,2}$

(3) $D^{1376,7}_{*} = D^{1376,7} - (\varepsilon^{1376,7}_{3,4} \cdot c_{3,4} + \varepsilon^{1376,7}_{1,2} \cdot c_{1,2}) d$

(4) $D^{1383}_{*} = D^{1383} - (\varepsilon^{1383}_{3,4} \cdot c_{3,4} + \varepsilon^{1383}_{1,2} \cdot c_{1,2}) d$

(5) $D^{1376,7}_{*} = (\varepsilon^{1376,7}_{1,4trans} \cdot c_{1,4trans} + \varepsilon^{1376,7}_{1,4cis} \cdot c_{1,4cis}) d$

(6) $D^{1383}_{*} = (\varepsilon^{1383}_{1,4trans} \cdot c_{1,4trans} + \varepsilon^{1383}_{1,4cis} \cdot c_{1,4cis}) d$

Les deux dernières équations permettant de déterminer $c_{1,4\,cis}$ et $c_{1,4\,trans}$.

2 - Application à l'analyse de polyisoprènes contenant les additions 1,4 cis, 1,4 trans et 3,4.

Ce type de polyisoprènes est le plus fréquent car l'addition 1,2 n'est souvent présente qu'en quantités négligeables ou très faibles.

On peut constater, sur le tableau 7, que la valeur de l'insaturation totale est toujours très proche de 100 %, contrairement aux valeurs d'insaturation totale obtenue par les méthodes antérieures, où les résultats expérimentaux sont "normalisés" à 100 % d'une manière tout-à-fait artificielle.

Tableau 7

Echantillon n°	1,4cis	1,4trans	1,4 total	3,4	Insaturation totale
9	11	80	91	6	97
10	46	18	64	36	98
11	56	15	71	27	98
12	50	13	63	39	102
13	52	10	62	37	99
14	16	63	79	25	104
15	17	81	98	3	101

3 - Application à l'analyse de polyisoprènes contenant les 4 modes d'addition.

Il semble que les mécanismes de polymérisation conduisant à des échantillons constitués par les 4 modes d'addition ne permettent pas d'obtenir des taux d'additions 1,2 et 3,4 supérieurs à 25 %. Ce sont, en effet, toujours des polymères obtenus par amorçage radicalaire. On peut cependant constater, que dans ce cas également, le pourcentage global d'insaturation obtenu est très proche de 100 %, ce qui est la meilleure vérification de la validité des hypothèses faites quant à l'indépendance des vibrations caractéristiques choisies.

Tableau 8

Echantillon n°	1,4cis	1,4trans	1,4 total	3,4	1,2	Insaturation totale
16	18	66	84	9	6	99
17	35	45	80	16	4	100
18	53	18	71	15	12	98
19	27	61	88	6	3	97
20	23	58	81	13	8	102
21	38	39	77	20	4	101
22	50	41	91	8	5	104
23	62	16	78	11	9	98
24	43	34	77	15	10	102

D - Analyse de la microstructure des polyisoprènes par spectrométrie de RMN

A plusieurs reprises dans les paragraphes précédents, nous avons été conduits à introduire des résultats obtenus par RMN. Le lecteur pourrait penser que cette technique et son utilisation auraient pu être exposées d'abord. En réalité, l'analyse qualitative et quantitative des spectres d'absorption IR s'est révélée réciproquement très utile pour l'étude des spectres de RMN, particulièrement pour l'assignation des pics.

a) Etude des spectres de polyisoprènes naturels.

Dès 1962, HUNG YU CHEN (27, 28) publiait les premiers travaux sur l'application de la RMN à l'étude de la microstructure des caoutchoucs.

Les spectres des polyisoprènes naturels tout 1,4 cis et tout 1,4 trans, présentent trois pics bien distincts (figure 24). L'assignation de ces 3 pics ne présente aucune difficulté. La courbe intégrale montre qu'ils sont dans les rapports 1/4/3, le premier pic dont le déplacement chimique est $\delta = 5,27$ ppm dans C_6D_6 (référence TMS) correspond évidemment au proton $-C = C\underline{H}-$, le second à $\delta = 2,17$ ppm, aux protons $-C\underline{H}_2 - C = CH - C\underline{H}_2 -$ et le troisième à $\delta = 1,75$ ppm (1,4cis) et $\delta = 1,63$ ppm (1,4 trans) aux protons du groupe méthyle $-C(\underline{CH}_3) = CH-$.

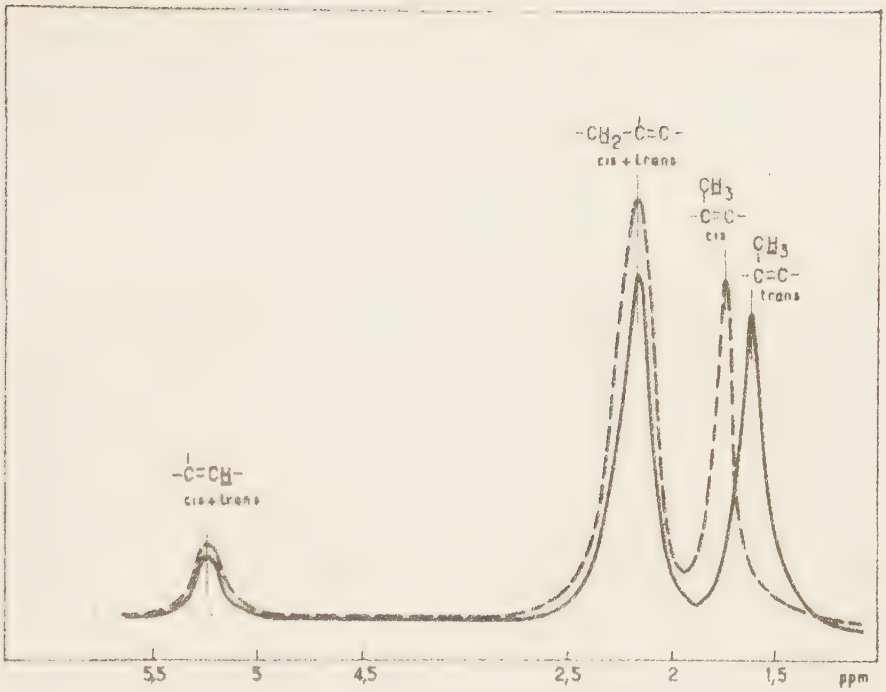


Fig: 24 Spectres de RMN de PI tout 1,4 cis --- et 1,4 trans — (solution $C_6 D_6$)

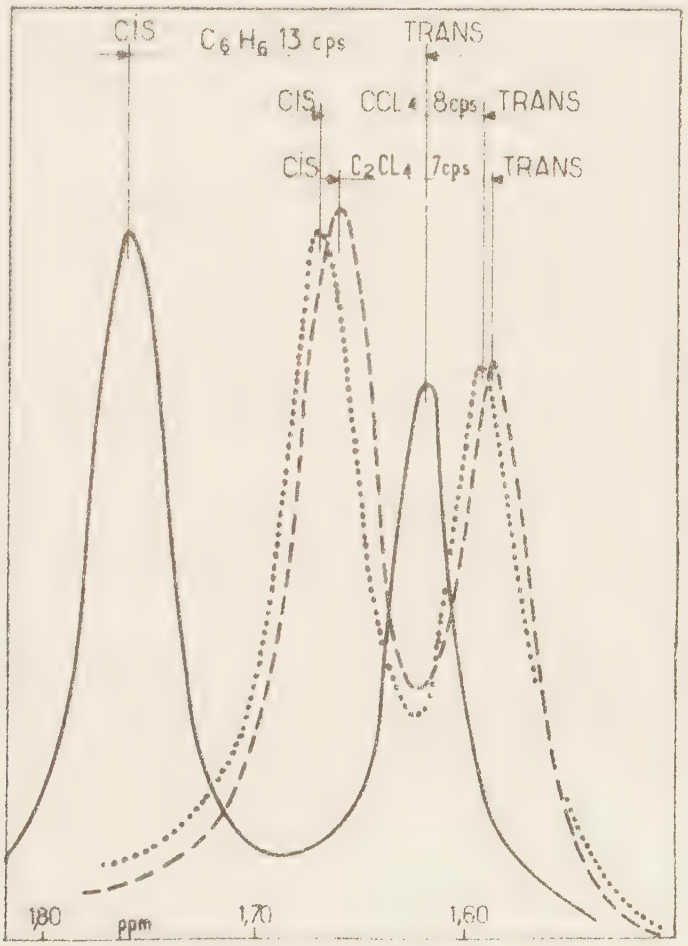


Fig: 25 Spectre de RMN d'un mélange ~ 50/50 de polyisoprènes cis et trans dans différents solvants

Ces spectres permettent par ailleurs de résoudre la controverse née de l'éventuelle présence d'additions 3,4 dans ces polymères. GOLUB, FUQUA et BHACCA (29), en utilisant un répétiteur de spectres - appareil permettant d'augmenter le rapport signal sur bruit de fond, le signal augmentant avec le nombre n de passage alors que le bruit de fond croît comme $\sqrt{n}$ - ne décelèrent pas la présence d'additions 3,4 dans les polymères naturels. Tout au plus serait-il possible d'admettre que leur pourcentage reste inférieur à 1 %.

En vue de l'utilisation de ces spectres pour une étude quantitative, il importe de chercher le solvant donnant la plus grande différence dans les déplacements chimiques des pics des groupes méthyles, les seuls utilisables. Sur la figure 25, nous avons porté les spectres obtenus dans différents solvants pour un mélange d'hévéa et de balata ($\sim$ 50/50). On voit que la meilleure séparation est obtenue dans le benzène.

Certains solvants, et notamment les solvants benzèniques pouvant entraîner des variations de déplacements chimiques en fonction de la concentration, nous avons vérifié que ce phénomène ne se produisait pas, ou du moins pas d'une manière sensible, dans la gamme des concentrations utilisées dans nos analyses. Sur la figure 26, on constate, qu'aux erreurs d'expérience près, les déplacements chimiques des groupes méthyles restent constants jusqu'à des concentrations de 3 %.

b) Etude des polyisoprènes 3,4 + 1,4 cis et nouvelles assignations (publication 22)

Nous avons vu dans la partie consacrée à l'analyse par IR que ces échantillons nous avaient permis de calculer $\varepsilon^{888}_{3,4}$. La particularité de ces échantillons de n'être constitués que par des additions 1,4 cis et 3,4 a tout d'abord été prouvée facilement par l'étude des spectres d'absorption IR des groupes méthyles.

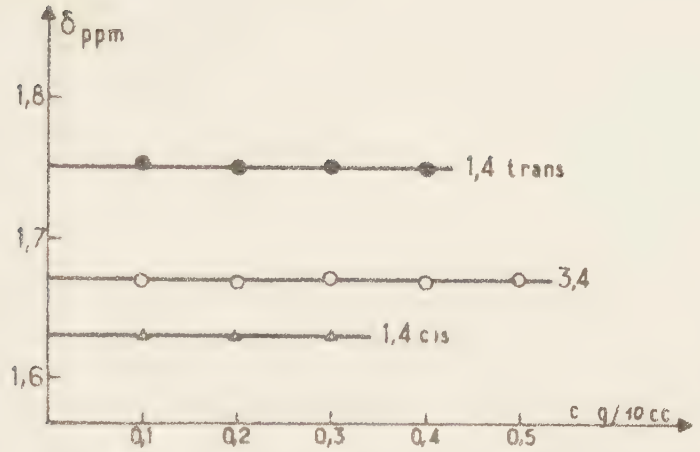


Fig:26 Etude du déplacement chimique des groupes méthyles des additions 1,4 cis et 1,4 trans et 3,4 des PI en fonction de la concentration (solution dans le benzène)

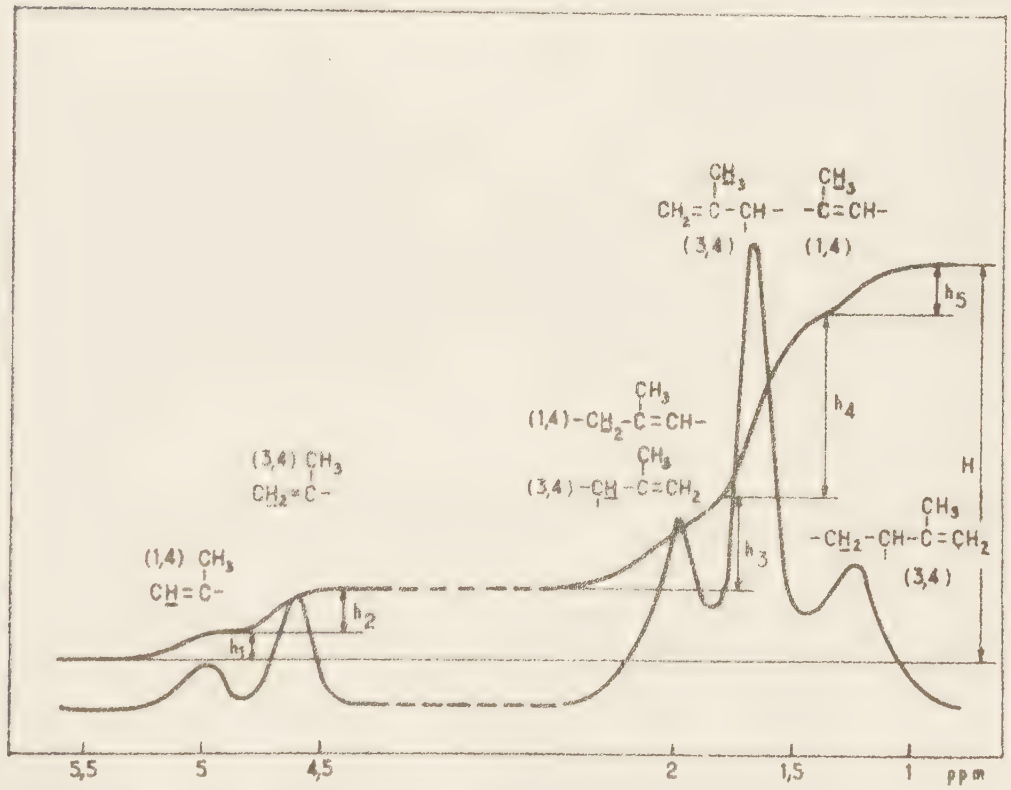


Fig:27 Spectre de RMN d'un polyisoprène 1,4 cis + 3,4 (solution dans le CCl_4)

Les spectres de RMN de ces polyisoprènes présentent, par rapport aux spectres des polymères tout 1,4 cis, deux pics nouveaux nettement distincts, à δ = 4,63 ppm et δ = 1,24 ppm dans C Cl_4 (figure 27). Mais si l'assignation du pic à 4,63 ppm était sans ambiguité (protons $C\underline{H}_2 = \underset{\underset{-C-}{|}}{C}H_3$ du groupe iso propényle des additions 3,4), celle du pic à 1,24 ppm restait sujette à controverse. Connaissant les résultats de la spectrophotométrie IR, l'intégration des spectres de ces échantillons de polyisoprènes nous a permis de résoudre définitivement cette question en montrant que ce pic à δ = 1,24 ppm correspond au groupe méthylénique en β de la liaison double des additions 3,4 $CH_2 = \underset{|}{C}H_3 - \underset{|}{C}H - C\underline{H}_2 -$.
On voit, en effet, dans les colonnes 3 et 4 du tableau 9, que la surface de ce pic est systématiquement égale, à la précision de la détermination près, à celle du pic relatif aux protons éthyléniques des additions 3,4 à 4,65 ppm. Ceci confirme l'hypothèse émise par CHEN en 1966 (30) et infirme celle de BINDER (31) qui attribue ce pic à la présence de parties cyclisées dans les polyisoprènes. On voit, en outre, dans la colonne 5 du tableau 9, que les taux d'insaturation calculés à partir de l'intégrale partielle des pics à 5,02 ppm et 4,63 ppm à l'intégrale totale sont voisins de 100 % : ce résultat corrobore celui de l'analyse IR.

Tableau 9

Polymères 1,4 cis+3,4	$\diagdown C=C\overset{H}{\diagup}$ h_1	$H\diagdown C=C$ H' h_2	$-CH_2-$ h_3	% insaturation	h_3 théorique / h_3 mesuré
63/37	16	19	20	96	1,03
60/40	14	19	21	97	1,00
42/58	8	22	20	94	1,07
40/60	8	23	21	95	1,06
83/17	15	6	6	102	0,90
63/37	12	14	15	98	1,03
61/39	13	17	16	103	0,95
75/25	9	6	7	105	0,98

Tableau des résultats expérimentaux correspondant aux spectres de RMN des PI 1,4 cis + 3,4 (figure 27).

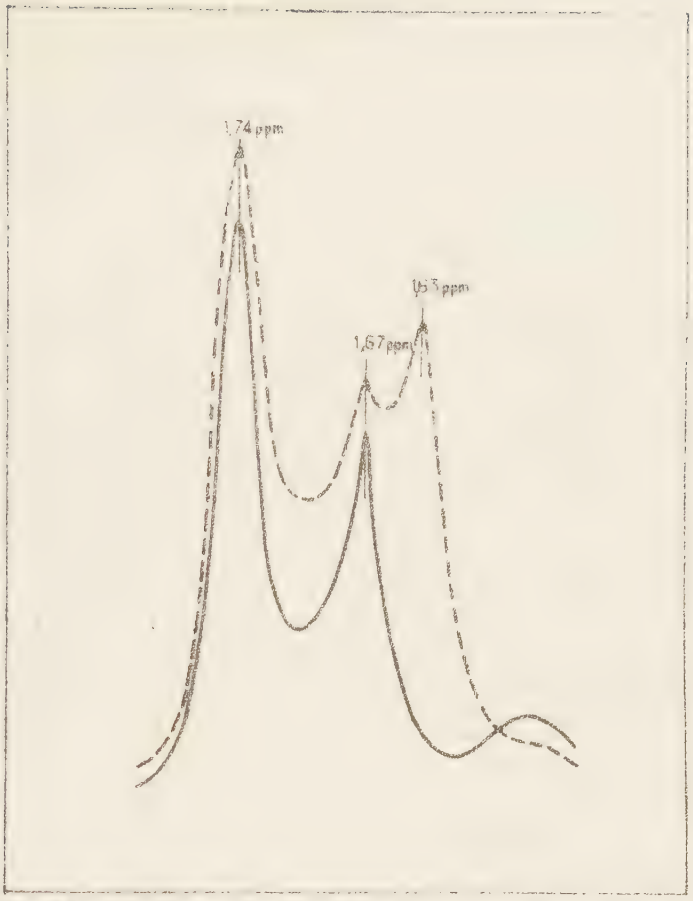


Fig. 28 Spectres de RMN d'un polyisoprène 1,4 cis + 3,4 (—) et d'un polyisoprène contenant les additions 1,4 cis, 1,4 trans et 3,4 (- - -) (solutions dans le benzène)

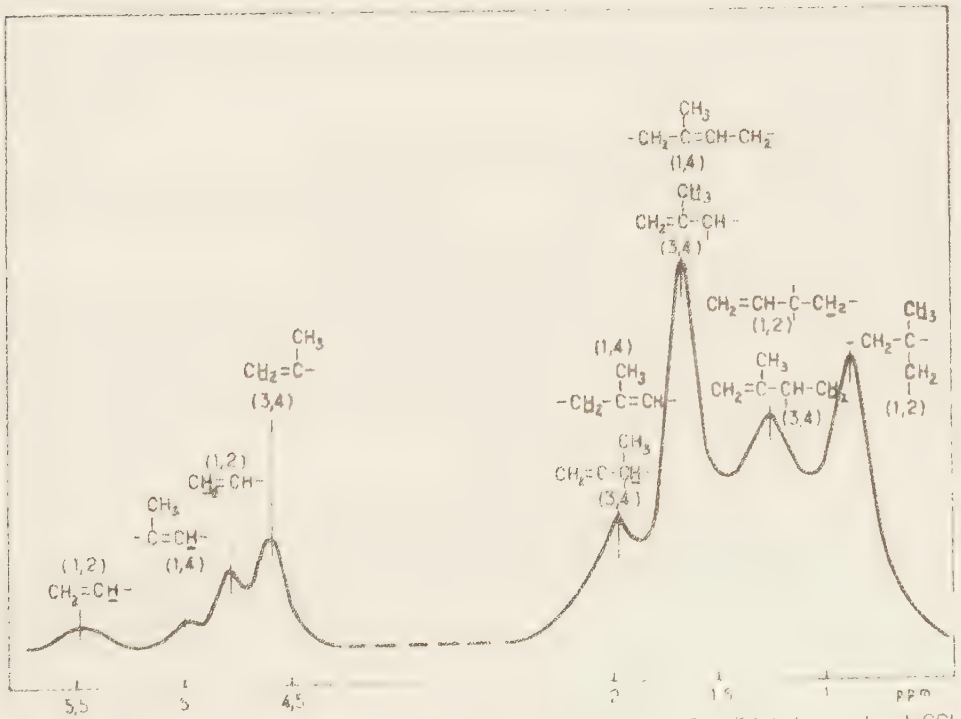


Fig: 29 Spectre de RMN d'un polyisoprène riche en additions 1,2 et 3,4 (solution dans le CCl_4)

L'étude des spectres de RMN renouvelée en solution dans le benzène nous a permis d'observer aussi que, contrairement à ce qui est généralement admis, le déplacement chimique des groupes méthyles des additions 3,4 (δ = 1,67 ppm) n'est pas identique à celui des groupes méthyles des additions 1,4 trans (δ = 1,63 ppm) (figure 28). Cette observation revêt une importance particulière dans l'analyse quantitative à partir des spectres de RMN, puisque les valeurs du rapport 1,4 cis/1,4 trans peuvent évidemment varier très sensiblement selon que le pic correspondant aux groupes méthyles des additions 3,4 est considéré comme étant superposé à celui des additions 1,4 trans ou comme situé entre les pics des additions 1,4 cis et 1,4 trans. Cette question sera reprise dans la description du processus complet d'analyse de la microstructure des polyisoprènes par RMN.

Nous avons finalement déterminé le pic correspondant au proton en α de la liaison double $CH_2 = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - \underline{CH} - CH_2$ - L'intensité du pic à δ = 1,96 ppm ne peut en effet s'expliquer qu'en l'assignant, non seulement aux protons des groupes méthyléniques des additions 1,4, mais aussi à ce proton en α de la liaison double des additions 3,4. Dans la colonne 6 du tableau 9, on peut voir que, pour tous les échantillons, le rapport de la hauteur partielle de la courbe intégrale ainsi calculée à la hauteur partielle de la courbe intégrale mesurée du pic à 1,96 ppm est sensiblement égal à l'unité.

c) Etude de polyisoprènes riches en additions 1,2 et 3,4 et nouvelles assignations.

Nous avons porté sur la figure 29 le spectre d'un échantillon de ce type, l'addition 1,2 ayant été identifiée auparavant par spectrophotométrie IR (bandes d'absorption à 3072 cm^{-1}, 990 et 906 cm^{-1}). En plus des pics déjà identifiés, nous voyons apparaître trois nouveaux pics à δ = 5,65 ppm, δ = 4,85 ppm et δ = 0,93ppm dans C Cln.

D'après les intensités observées, parmi les protons des additions 1,2, seuls ceux de la liaison éthylénique peuvent être responsables des pics à δ = 5,65 ppm et δ = 4,85 ppm :

respectivement les protons $CH_2 = C\underline{H}$ - et $C\underline{H}_2 = CH$ - des groupes vinyles. Le pic à δ = 0,93 ppm ne peut alors être assigné qu'au groupe méthyle sur carbone saturé. On remarquera, par ailleurs, sur la figure 29, l'intensité supérieure du pic à 1,24 ppm, comparativement au spectre de la figure 27. Cette particularité s'explique par la contribution à ce pic du groupe méthylénique en β de la liaison double des additions 1,2 analogue à celui des additions 3,4

$$CH_2 = CH - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - C\underline{H}_2 - .$$

d) Utilisation de ces résultats dans la mise au point d'un protocole expérimental pour analyser quantitativement les spectres de RMN des polyisoprènes.

L'analyse quantitative des spectres de RMN des polyisoprènes pose des problèmes sensiblement différents de ceux rencontrés dans l'étude qualitative de ces spectres.

Le problème n'est simple que dans le cas des polyisoprènes ne contenant que des additions 1,4 cis et 1,4 trans. Il suffit en effet d'intégrer la partie du spectre correspondant aux groupes méthyles de ces modes d'addition et de calculer le rapport des hauteurs des parties de la courbe intégrale correspondant aux deux pics séparés pour obtenir directement le rapport 1,4 cis/1,4 trans. Dans tous les autres cas, l'analyse doit se faire en plusieurs étapes.

1) Analyse des polyisoprènes 1,4 + 3,4

Du fait du non-recouvrement des pics à δ = 5,02 ppm et δ = 4,63 ppm, respectivement dus aux protons $-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=C\underline{H}-CH_2-$ (additions 1,4 cis + 1,4 trans) et $C\underline{H}_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH-CH_2-$ (additions 3,4) dans C Cl_4 (figure 27), on peut déterminer directement le rapport $\frac{1,4 \text{ total}}{3,4}$ égal à $\frac{2\,h_1}{h_2}$. La détermination du rapport cis/trans est pratiquement impossible à faire par intégration partielle de la région des groupes méthyles, même en solution dans le benzène, par suite des recouvrements des pics à 2,17 ppm et 1,45 ppm (figure 30).

Il est alors préférable de décomposer la courbe intégrale en tenant compte des assignations faites précédemment et de procèder comme suit (figure 30) :

- dans le sens des ppm décroissants, on détermine la hauteur h_5, puis dans le sens des ppm croissants, la hauteur h_9. La partie de la courbe intégrale comprise entre ces deux hauteurs correspond exactement aux groupes méthyles des différentes additions. Connaissant exactement le déplacement chimique du pic relatif au groupe méthyl des additions 3,4, il est alors possible, sur la partie d'intégrale restante, de déterminer les hauteurs correspondant aux pics des groupes méthyles des additions 1,4 cis (h_6) et 1,4 trans (h_8), et par suite, le rapport cis/trans, en centrant à la fréquence exacte de l'addition 3,4, la hauteur h_7 calculée à partir de la hauteur h_4.

Ce processus n'est évidemment applicable que dans les cas où la courbe intégrale ne présente pas de dérive ni négative ni positive, et où l'insaturation totale obtenue à partir des pics à 5,02 et 4,63 ppm (dans C Cl_4) ou 5,27 et 4,85 ppm (dans C_6D_6) est égale à la hauteur totale de la courbe intégrale obtenue expérimentalement.

En résumé, et en se référant au spectre de la figure 30, h_2, h_4 et H sont mesurées directement à partir de la courbe intégrale ; h_5^c , h_7^c et h_9^c sont des hauteurs d'intégrale calculées à partir de h_2 et h_4 par les relations :

$$h_5^c = 4\, h_2 + \frac{h_4}{2}$$

$$h_7^c = \frac{3\, h_4}{2}$$

$$h_9^c = h_4$$

enfin, les hauteurs h_6^m et h_8^m mesurées par différence.

On a d'autre part les relations : $8\, h_2 + 4\, h_4 = H$ théorique

$$100 . \frac{H \text{ théorique}}{H} = \% \text{ d'insaturation}$$

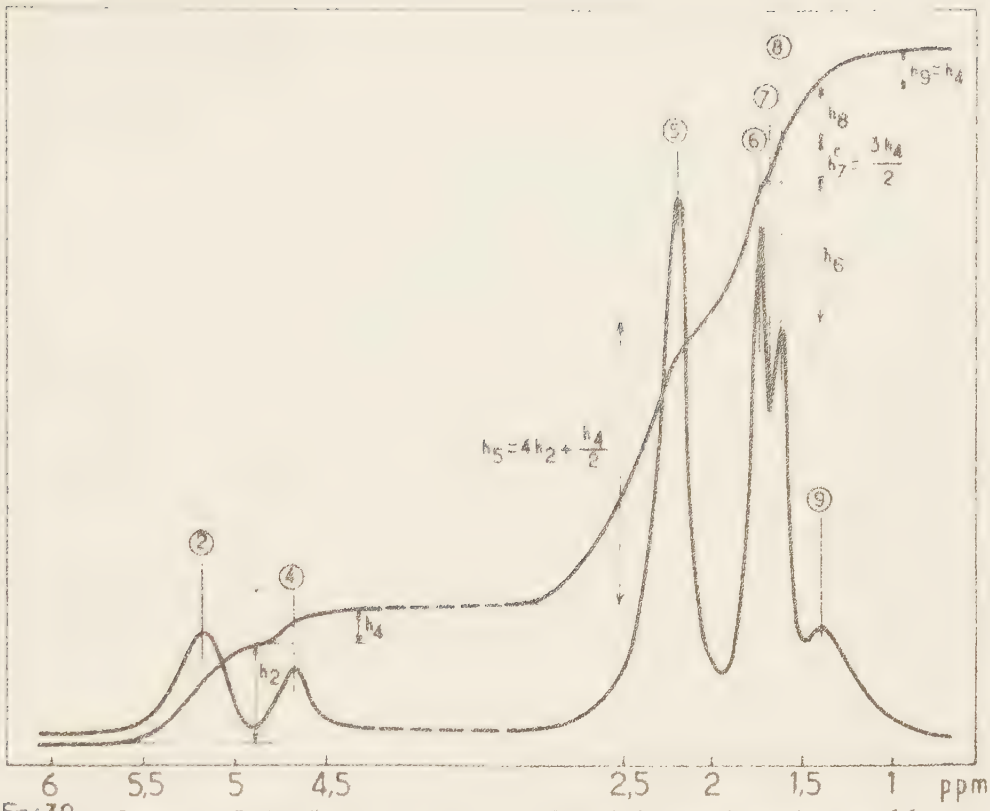


Fig: 30 Spectre de RMN d'un polyisoprène 1,4 et 3,4 (solution dans le benzène deutéré)

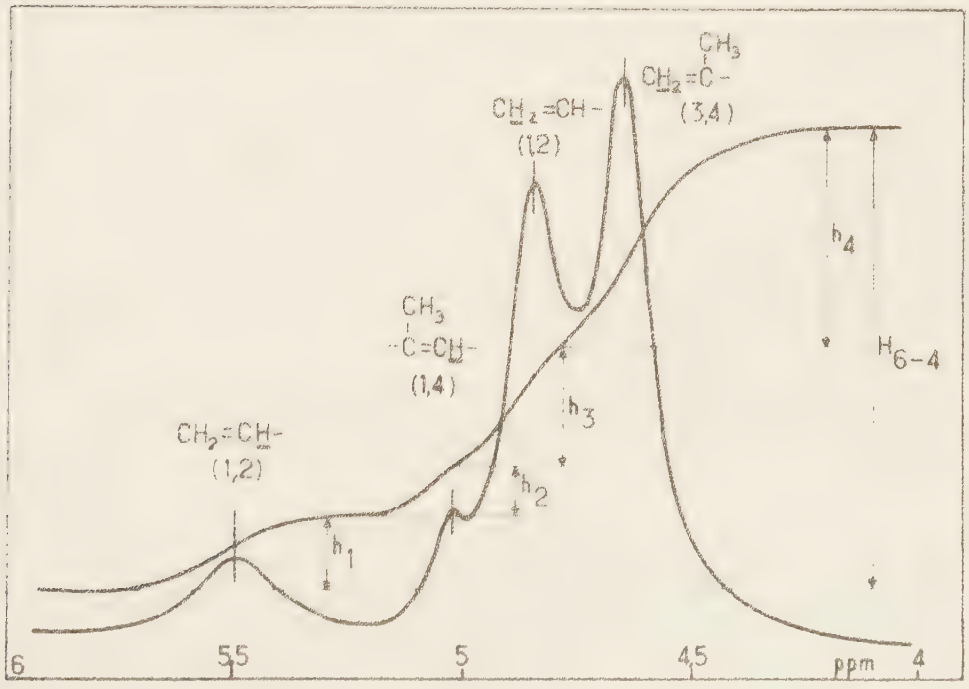


Fig: 31 Spectre de RMN d'un PI riche en additions 1,2 et 3,4 dans la région 6 – 4 ppm (solution dans CCl_4)

2) Analyse des polyisoprènes riches en addition 1,2 et 3,4

L'analyse de cette série d'échantillons par RMN, par suite du recouvrement partiel des pics entre 6 et 4 ppm, nécessite une première intégration partielle de cette région du spectre (figure 31). Le pic à δ = 5,65 ppm, ne présentant pas, ou très peu de recouvrement avec les pics voisins, permet d'obtenir directement la teneur en addition 1,2. Connaissant le déplacement chimique du pic relatif aux protons CH_2=CH- (δ = 4,85 ppm), il est alors possible de déterminer h_3^c par la relation $h_3^c = 2\ h_1$, et par suite, par différence, les hauteurs h_2 et h_4 de la courbe intégrale correspondant aux pics à δ = 5,02 ppm (addition 1,4) et à δ = 4,63 ppm (additions 3,4).

Le dépouillement de la partie du spectre entre 0,8 et 2,5 ppm peut alors se faire de la même manière que dans le cas des polyisoprènes 1,4 + 3,4 (figure 32) avec les relations :

$$h_5^c = 4\ h_2 + \frac{h_4}{2}$$

$$h_7^c = h_3 + h_4$$

$$h_{10}^c = 3\ h_1$$

$$h_7^c = \frac{3\ h_4}{2}$$

Les parties de la courbe intégrale correspondant aux pics 6 et 8 donnant alors directement le rapport $\frac{cis}{trans}$ avec la condition $h_6 + h_8 = 3\ h_2$.

3) Analyse des polyisoprènes contenant les 4 modes d'additions.

Le dépouillement du spectre d'un polyisoprène contenant les 4 modes d'additions est représenté sur la figure 33. Nous avons également rassemblé dans le tableau 10, les 10 pics observables dans le benzène et le tétrachlore de carbone, et dans le tableau 11 les résultats des analyses effectuées sur 9 échantillons.

Notons ici que l'utilisation du benzène deutéré permet d'analyser la microstructure des polyisoprènes à partir d'un seul spectre, la région de 4 à 6 ppm n'étant pas perturbée par le pic très intense des protons du benzène.

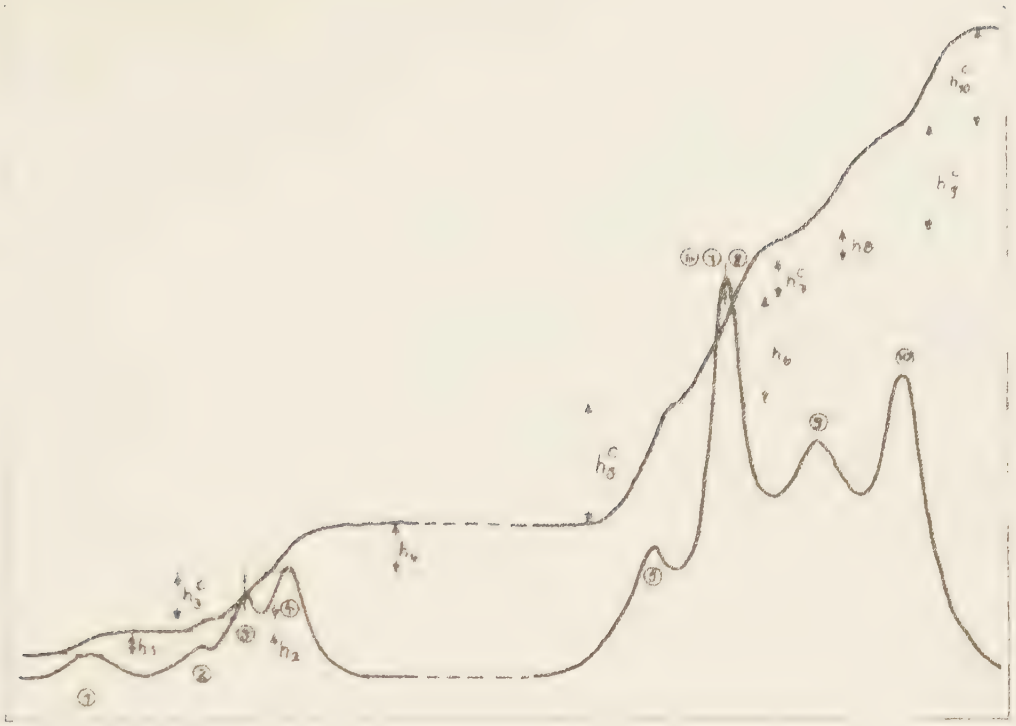


Fig. Spectre de RMN d'un polyisoprène riche en additions 1,2 et 3,4
Décomposition de la courbe d'intégration (solution dans CCl_4)

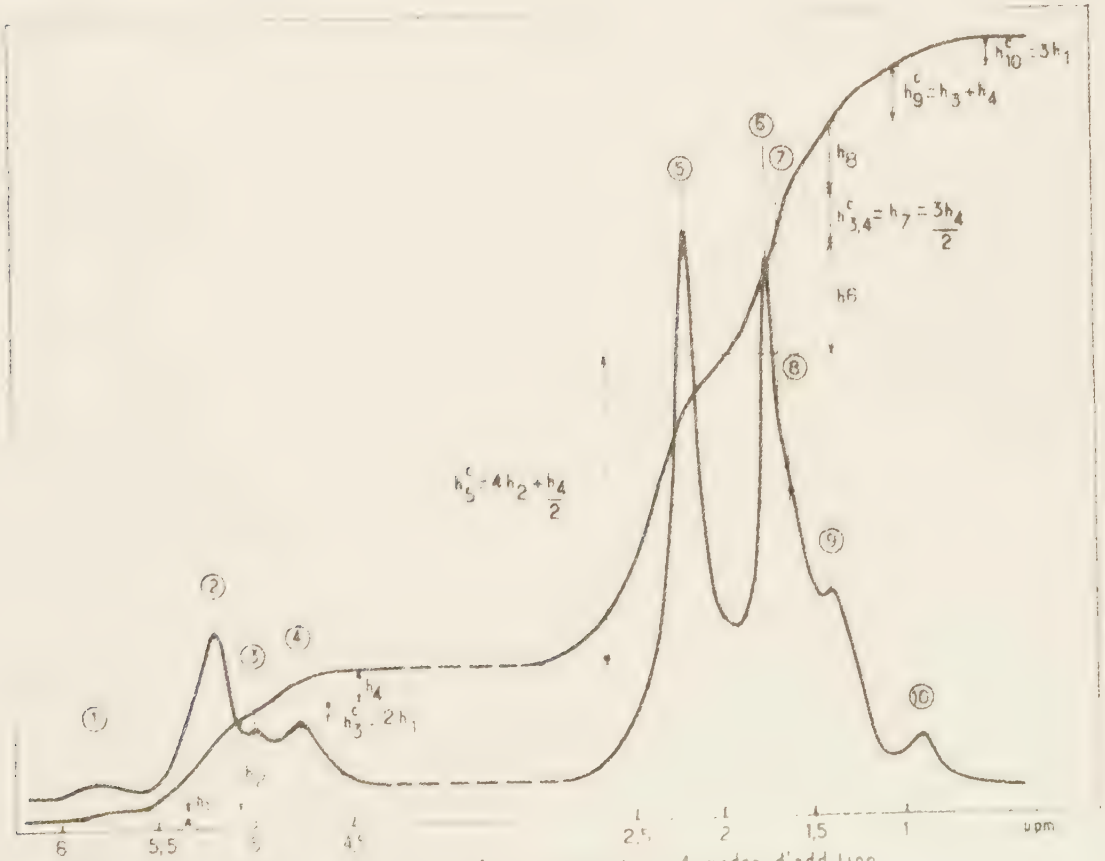


Fig. 33 Spectre de RMN d'un polyisoprène contenant les 4 modes d'addition
(solution dans le benzène deutéré)

Tableau 10

Types de proton	Types d'addition	Déplacements chimiques en ppm $C Cl_4$	C_6H_6 (ou C_6D_6)
$H_2C = CH$	1, 2	5, 65	5, 82
$C = CH$	1, 4 (cis et trans)	5, 02	5, 27
$H_2C = CH$	1, 2	4, 85	5, 00
$H_2C = C$	3, 4	4, 63	4, 85
$-CH_2-C(CH_3) = CH-CH_2-$	1, 4 (cis et trans)	1, 96	2, 17
$-CH(CH_3)-C = CH_2$	3, 4		
$CH_3-C = CH$	1, 4 cis	1, 66	1, 75
$H_2C = C(CH_3)$	3, 4		1, 67
$C(CH_3) = CH$	1, 4 trans	1, 58	1, 63
$-CH_2-CH(CH_3)-C = CH_2$	3, 4	1, 24	1, 45
$-CH_2-C(CH_3)-CH = CH_2$	1, 2		
$-C(CH_3)-CH = CH_2$	1, 2	0, 93	0, 96

Tableau 11

Echantillon n°	1,4 cis	1,4 trans	1,4 total	3,4	1,2	Insaturation totale
16	21	62	83	9	6	98
17	39	43	82	15	5	102
18	50	20	70	15	12	97
19	18	59	87	6	3	96
20	23	60	83	12	8	103
21	40	40	80	21	4	105
22	46	42	88	8	6	102
23	65	14	79	11	9	99
24	41	35	76	15	11	102

Analyse de divers échantillons de PI par RMN

E - Conclusion générale

En conclusion de cette étude de la microstructure des polyisoprènes par spectrophotométrie IR et spectrométrie de RMN, nous pouvons dire que l'application parallèle de ces deux techniques nous a permis de résoudre les problèmes qui se posaient dans l'une et l'autre.

La première technique, par l'étude des bandes caractéristiques, a permis tout d'abord d'identifier rapidementles différents modes d'addition, surtout les additions 1,2 et 3,4. Puis, par l'utilisation des coefficients d'absorption déterminés, connaissant grâce aux calculs les taux des divers modes d'addition par RMN, d'aboutir à une méthode d'analyse quantitative des teneurs des divers modes d'addition par spectrophotométrie IR, et cela quelque soit la distribution de ces teneurs. C'est un progrès considérable par rapport aux méthodes antérieures. Rappelons également que la somme des différentes teneurs que nous avons déterminées est toujours très proche de 100 %, contrairement aux résultats obtenus par les méthodes antérieures qui sont "normalisées" à 100 %, quelque soit l'insaturation totale obtenue.

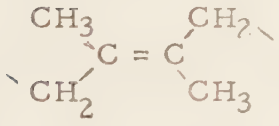
La seconde technique, par l'étude de la courbe intégrale, permet d'obtenir rapidement les teneurs en additions 1,2 et 3,4, et 1,4 total. Le rapport $\frac{cis}{trans}$ s'obtient plus difficilement, et ceci d'autant plus que les teneurs en additions 1,2 et 3,4 sont élevées. La courbe intégrale permet également de mettre directement en évidence le taux des défauts d'insaturation, dont la mesure n'est pas directement accessible par spectrophotométrie IR.

CHAPITRE II : LES POLYDIMETHYL-2,3-BUTADIENES-1,3

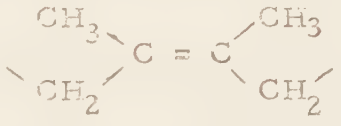
A - Généralités

Après l'étude de la microstructure des polyisoprènes, nous avons entrepris celle des polydiméthyl-2,3-butadiènes-1,3, les problèmes posés par ce polydiène étant assez semblables à ceux posés par les polyisoprènes.

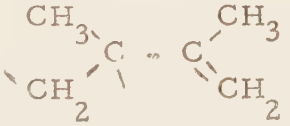
Le diméthyl-2,3-butadiène-1,3 se polymérise en donnant des chaînes formées d'additions 1,4 cis, 1,4 trans et 3,4 (identiques aux additions 1,2 par suite de la symétrie du monomère).



1,4 trans



1,4 cis



3,4 (1,2)

Contrairement aux polyisoprènes, les polydiméthyl-2,3-butaidènes-1,3 (PDMB), comme tous les autres polydiènes, n'existent pas à l'état naturel.

Les additions 3,4 sont faciles à identifier, tant en spectrophotométrie IR qu'en spectrométrie de RMN, par suite des propriétés du groupement isopropényle qui ont été parfaitement définies par l'étude des additions 3,4 dans les polyisoprènes. Les additions 1,4 cis et 1,4 trans comportent une liaison double tétrasubstituée. De ce fait, leurs spectres d'absorption IR sont beaucoup moins différenciés que ceux des additions 1,4 cis et 1,4 trans dans les polyisoprènes.

La seule possibilité d'étude quantitative concerne les vibrations des groupes méthyles : la vibration de déformation symétrique δ_s CH_3 dont nous avons noté la sensibilité à l'environnement.

En 1962, TEH FU YEN (32, 33) a donné les modes de préparation des polymères tout 1,4 cis et tout 1,4 trans. Les polymères dont nous disposions ont été préparés selon les recettes de cet auteur et aussi selon divers autres procédés (34) : métaux alcalins dans différents solvants.

B - Analyse de la microstructure des PDMB par IR.

a) Détermination des $\varepsilon_{1,4cis}$ et $\varepsilon_{1,4trans}$ à 1381 et 1372 cm^{-1} à partir des PDMB tout 1,4 cis et tout 1,4 trans

Selon le processus suivi dans le cas des polyisoprènes, les quatre coefficients d'absorption ont été déterminés à partir de mesures réalisées en fonction de la concentration, de l'épaisseur des cellules et de la largeur spectrale de fente. Nous avons porté sur la figure 34 les courbes de variation des valeurs des coefficients en fonction de la largeur de fente. Pour une largeur spectrale de fente égale à 1,4 cm^{-1}, nous avons obtenu les valeurs suivantes :

Tableau 12

	1381 cm^{-1}	1372 cm^{-1}
1,4 cis	22,3	4,1
1,4 trans	7,2	34,5

exprimées en $mole^{-1}.l.cm^{-1}$

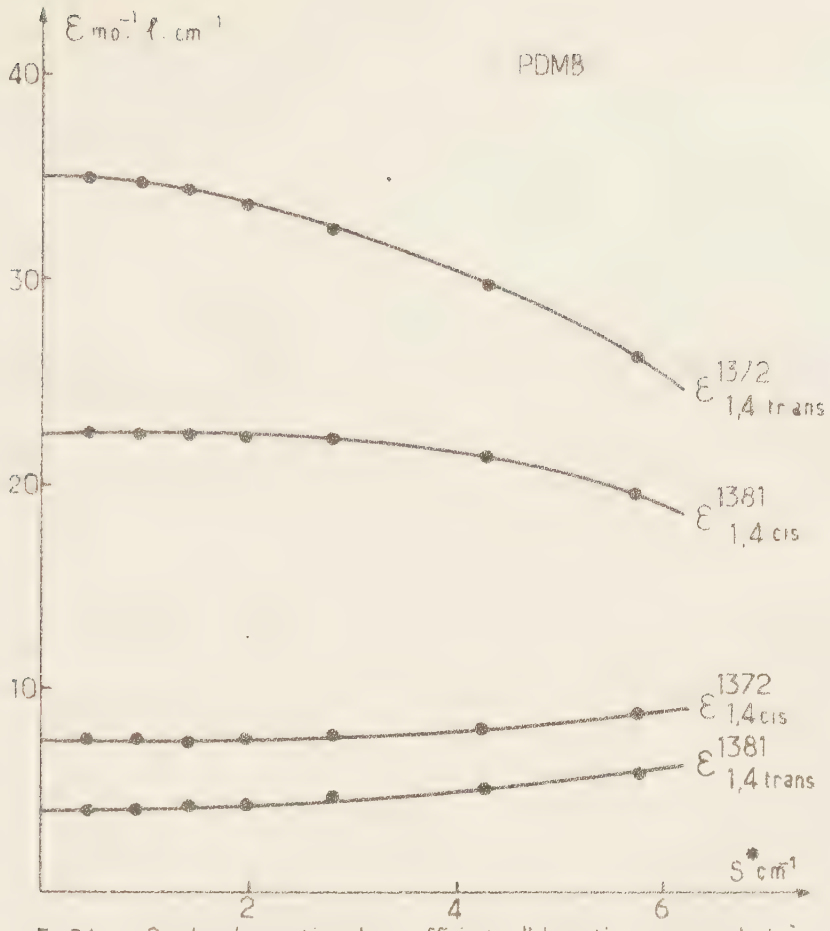


Fig:34 Courbes de variation des coefficients d'absorption correspondant à la vibration $\delta_s(CH_3)$ des additions 1,4 des PDMB

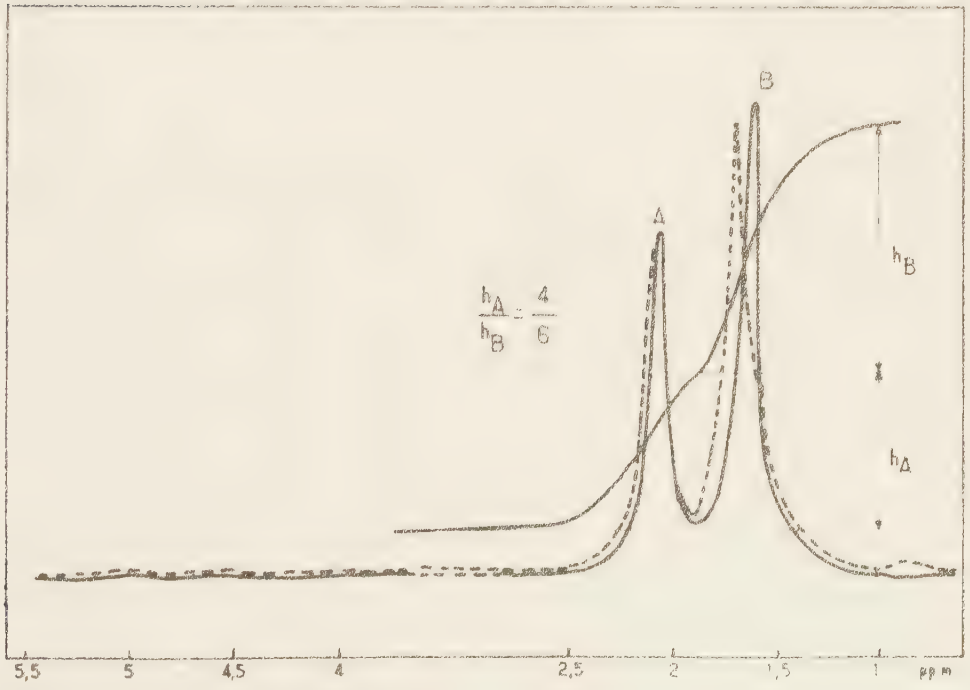


Fig:35 Spectres de RMN des PDMB 1,4 cis(----)et 1,4 trans(—)(sol. C_2Cl_4)

b) Détermination des coefficients d'absorption des additions 3,4 sur des échantillons contenant ce mode d'addition.

La détermination des coefficients de l'addition 3,4 présentait évidemment les mêmes difficultés que celle des coefficients de l'addition 3,4 des polyisoprènes.

L'homopolymère entièrement 3,4 n'étant pas encore accessible, il a fallu procéder de manière identique en déterminant tout d'abord, au moyen de la RMN, la teneur en additions 3,4 d'une série de 5 échantillons de PDMB. Nous avons porté dans le tableau 13 les résultats des analyses de RMN ainsi que les valeurs obtenues pour $\varepsilon^{888}_{3,4}$, $\varepsilon^{1381}_{3,4}$ et $\varepsilon^{1372}_{3,4}$. Les conditions expérimentales étant les mêmes que dans le cas des polyisoprènes (cellules de 1 mm, solution dans CS_2, $S^* = 1,7\ cm^{-1}$ pour $\varepsilon^{888}_{3,4}$; cellules de 5 mm, solution dans $C Cl_4$, $S^* = 1,3\ cm^{-1}$ pour $\varepsilon^{1381}_{3,4}$ et $\varepsilon^{1372}_{3,4}$). Pour des raisons que nous développerons plus loin, la concordance est moins bonne entre les valeurs obtenues que dans le cas des polyisoprènes (écart maximum entre les valeurs moyennes et les valeurs extrêmes $\sim \pm 5\ \%$. Elle suffit cependant pour assurer la validité des analyses faites par RMN quant à l'assignation des pics et à la décomposition de la courbe intégrale.

Tableau 13

Echantillon n°	Analyse par R.M.N. 3,4	1,4cis	1,4trans	$\varepsilon^{888}_{3,4}$ d = 1 mm $S^* = 1,7 cm^{-1}$	$\varepsilon^{1381}_{3,4}$ d=5 mm	$\varepsilon^{1372}_{3,4}$ $S^* = 1,3 cm^{-1}$
1	38	19	43	203	12,1	20,1
2	41	25	34	209	12,3	19,3
3	14	10	76	198	11,1	20,2
4	5	0	95	204	11,7	18,3
5	38	26	37	197	11,2	18,8

Détermination de $\varepsilon^{888}_{3,4}$, $\varepsilon^{1381}_{3,4}$ et $\varepsilon^{1372}_{3,4}$ des PDMB

c) Proposition d'une méthode d'analyse quantitative de la microstructure d'un PDMB quelconque par IR.

La méthode proposée est tout-à-fait analogue à celle mise au point pour l'analyse des polyisoprènes.

En possession des 7 coefficients

$\varepsilon^{888}_{3,4}$ $\varepsilon^{1372}_{3,4}$ $\varepsilon^{1381}_{3,4}$

$\varepsilon^{1372}_{1,4cis}$ $\varepsilon^{1381}_{1,4cis}$

$\varepsilon^{1372}_{1,4trans}$ $\varepsilon^{1381}_{1,4trans}$

l'analyse se déroule de la manière suivante :

- emploi d'une solution à environ 0,3 % dans C S_2 et des cellules de 1 mm pour obtenir le spectre d'absorption entre 950 et 760 cm^{-1} correspondant à la largeur spectrale de fente S^* pour laquelle $\varepsilon^{888}_{3,4}$ a été déterminé. Ce spectre permet d'obtenir directement la teneur en additions 3,4, en résolvant l'équation :

$$C_{3,4} = \frac{D^{888}}{\varepsilon^{888}_{3,4} \cdot d}$$

- emploi d'une solution à environ 0,3 % dans C Cl_4 et des cellules de 5 mm pour obtenir le spectre d'absorption entre 1410 et 1340 cm^{-1}, $C_{3,4}$ étant connue, on calcule alors les absorptions corrigées D^{1372}_{*} et D^{1381}_{*} par soustraction des absorptions dues à l'addition 3,4.

$$D^{1372}_{*} = D^{1372} - \varepsilon^{1372}_{3,4} \cdot c_{3,4} \cdot d$$

$$D^{1381}_{*} = D^{1381} - \varepsilon^{1381}_{3,4} \cdot c_{3,4} \cdot d$$

Il ne reste plus alors qu'à résoudre le système de deux équations à deux inconnues pour obtenir $c_{1,4cis}$ et $c_{1,4trans}$.

$$D_{*}^{1372} = (\varepsilon_{1,4cis}^{1372} \cdot c_{1,4cis} + \varepsilon_{1,4trans}^{1372} \cdot c_{1,4trans}) \cdot d$$

$$D_{*}^{1381} = (\varepsilon_{1,4cis}^{1381} \cdot c_{1,4cis} + \varepsilon_{1,4trans}^{1381} \cdot c_{1,4trans}) \cdot d$$

Nous avons rassemblé dans le tableau 14 les résultats des analyses effectuées sur divers PDMB.

Tableau 14

Echantillon n°	% 3,4	% 1,4 cis	% 1,4 trans	% 1,4 total	Insaturation totale
6	37	22	37	59	96
7	38	21	45	56	94
8	11	3	83	86	97
9	7	17	75	92	99
10	13	15	77	92	105
11	14	6	79	85	99

Analyse de divers PDMB par IR.

C - Analyse de la microstructure des PDMB par RMN

Les premiers travaux ont été effectués par SCHUE et DOLE-ROBBE (35) par référence étroite aux travaux antérieurs de HUNG YU CHEN sur les polyisoprènes. Ces auteurs ont donc aussi fait l'hypothèse que les pics correspondant aux groupes méthyles des additions 1,4 trans et 3,4 présentent des déplacements chimiques identiques. Comme dans le cas des polyisoprènes, cette hypothèse s'est avérée erronée.

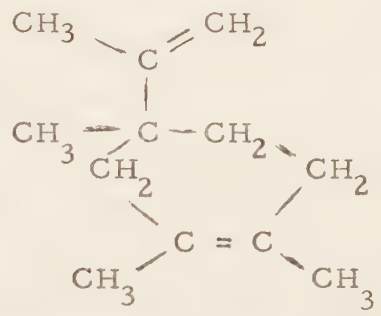
a) Analyse des polymères tout 1,4 cis et tout 1,4 trans préparés selon la méthode de TEH FU YEN.

A la suite de la publication de nos premiers résultats sur l'analyse de la microstructure des PDMB par IR (36), GAYLORD et KOSSLER (37) ont soutenu que les polymères préparés

selon la méthode de TEH FU YEN contenaient de nombreux motifs cyclisés. Ces auteurs appuyaient leur affirmation sur deux constatations :

- la mesure du taux d'insaturation par l'emploi de I Cl conduisait à des valeurs très nettement inférieures à 100 %.

- la comparaison des spectres IR de ces polymères à celui d'un dimère du méthyl-2, 3-butadiène-1, 3,



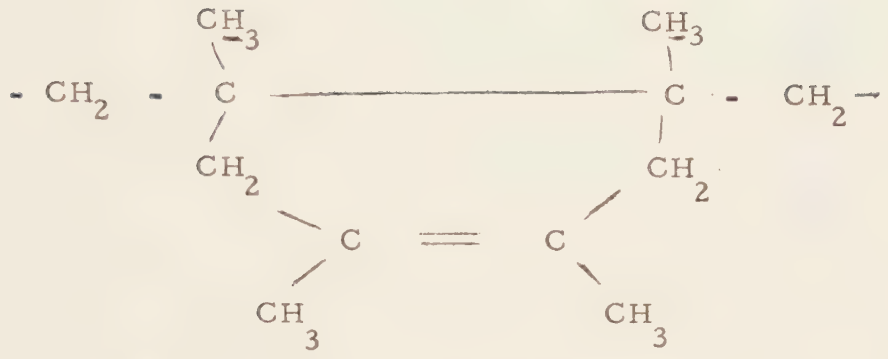
ne conduisait qu'à des différences minimes.

A ces constatations, nous objectons que :

- Les mesures d'insaturation par I Cl, déjà aléatoires dans le cas des polyisoprènes par suite des encombrements stériques -les liaisons doubles étant déjà trisubstituées-, le sont encore davantage dans le cas des additions 1, 4 des PDMB où les liaisons doubles sont tétrasubstituées.

- Le fait de ne trouver que des différences minimes entre les spectres des polymères linéaires et un dimère cyclisé dans la région comprise entre 1300 et 400 cm^{-1} ne prouve rien quant à l'existence de parties cyclisées dans les polymères linéaires, étant donné la pauvreté des spectres d'absorption infrarouge des polydiènes dans cette région du spectre.

L'utilisation de la spectrométrie de RMN nous permet d'apporter une réponse définitive. En effet, si l'hypothèse de GAYLORD et KOSSLER était exacte, on devrait observer dans les spectres des polymères préparés selon la méthode de TEH FU YEN des pics de résonance correspondant aux groupes méthyles sur carbone saturé représentés par le schéma suivant :



Or, comme on peut le constater sur la figure 35 nos spectres ne présentent que deux pics bien distincts. Le rapport des aires des pics A et B égal à 4/6 montre clairement que le pic B correspond aux protons des deux groupes méthyles des motifs 1,4 et le pic A aux deux groupes méthyléniques de ces motifs. Aucune absorption n'est visible vers 1 ppm où se situerait le déplacement chimique qui correspondrait à un groupe méthyle sur carbone saturé. Nous pouvons donc affirmer que les polymères préparés selon la méthode de TEH FU YEN sont bien constitués par des enchaînements linéaires de motifs 1,4 cis et 1,4 trans.

Notons finalement que la différence des déplacements chimiques entre les pics des groupes méthyles des additions 1,4 cis et 1,4 trans n'est que de 0,6 ppm. Cette différence est trop faible, même en utilisant un spectromètre VARIAN HA 100, pour permettre une bonne séparation des pics. Cette remarque montre qu'il sera difficile d'analyser par spectrométrie de RMN les teneurs relatives en additions 1,4 cis et trans dans les échantillons où ces 2 modes sont présents.

b) Analyse des PDMB contenant des additions 3,4

Un exemple de spectre est donné par la figure 36. En plus des pics caractéristiques des additions 1,4, nous voyons apparaître 4 pics nouveaux. Compte tenu des études faites sur les polyisoprènes, leur assignation ne présente aucune difficulté.

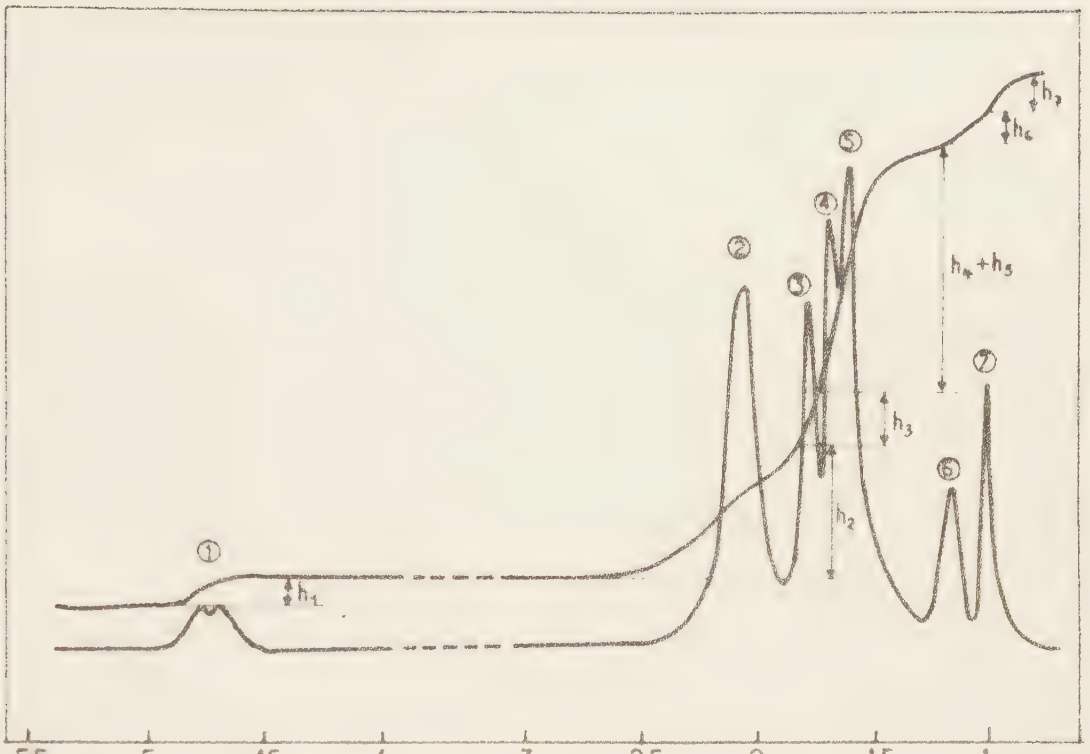


Fig: 36 Spectre de RMN d'un PDMB contenant des additions 3,4 (solution dans C_2Cl_4)

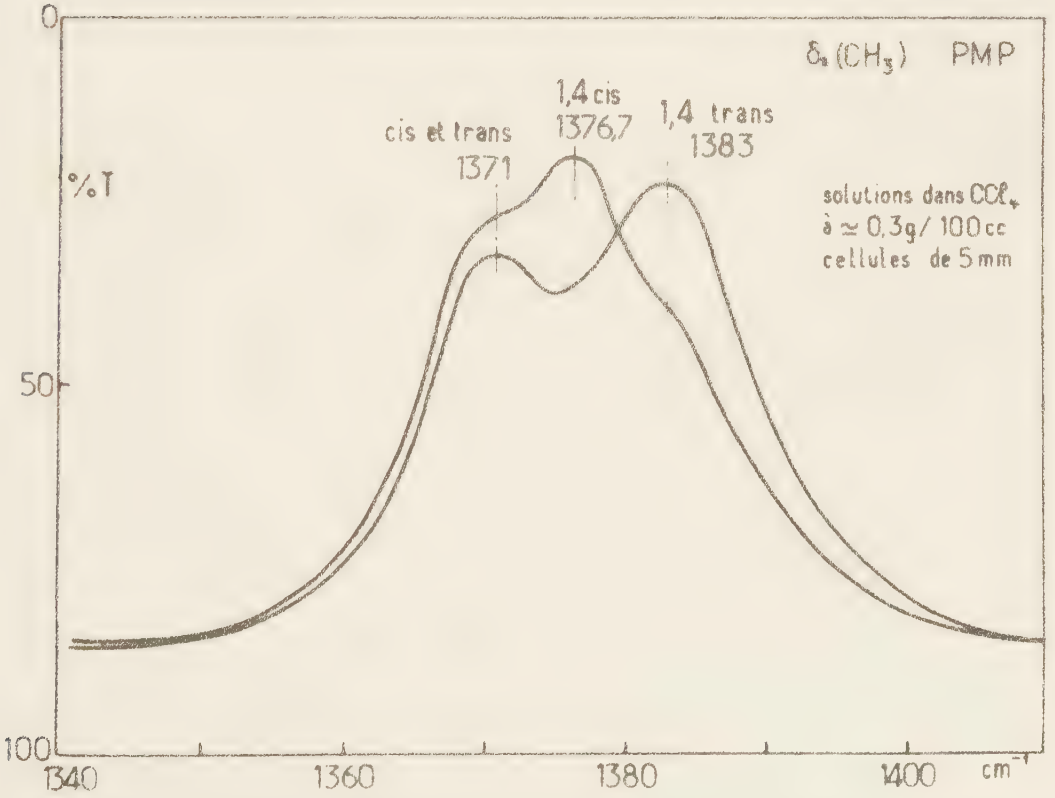


Fig: 37 Spectre IR de la vibration $\delta_s(CH_3)$ de deux PMP (solution dans CCl_4)

Le doublet à δ = 4,75 ppm ne peut correspondre qu'aux protons $H_2C = C - CH_3$ du groupe isopropényle. L'existence de deux pics pour ce type de proton, au lieu d'un seul dans le cas des polyisoprènes, pour les mêmes protons, pourrait résulter de l'empêchement de la rotation du groupe isopropényle par suite de l'encombrement plus grand de la chaîne, si la conséquence de ces interactions est que le proton le plus voisin de la chaîne a un environnement chimique suffisamment différent de l'autre.

Le pic à δ = 1,78 ppm caractérisé par son aire égale à celle du pic à δ = 1,03 ppm, ne peut être assigné qu'au groupe méthyle du groupe isopropényle. Le spectre d'un polyisoprène contenant environ 50 % d'additions 3,4, dans les mêmes conditions expérimentales, présente un pic à δ = 1,76 ppm.

Enfin, les pics à δ = 1,15 ppm et δ = 1,03 ppm doivent être assignés respectivement aux protons du groupe méthylénique en β de la liaison double des additions 3,4 et au groupe méthyle sur carbone saturé.

Ces assignations sont parfaitement confirmées par l'étude de la courbe intégrale des spectres, les aires des pics 1 , 3 , 6 , 7 étant bien dans les rapports 2 / 3 / 2 / 3, aux erreurs expérimentales près (tableau 15).

Tableau 15

Echantillon n°	$H_2C=C-$ (h1)	$H_2C=C(CH_3)-$ (h3)	$=C-C-CH_2-$ (h6)	$-HC-C(CH_3)-$ (h7)
1	17	27	19	25
2	23	32	21	34
3	28	44	26	45
4	13	22	16	20
5	25	35	22	32

Etude de la courbe d'intégration des spectres de RMN des PDMB contenant des additions 3,4

En résumé, nous avons porté dans le tableau 16 les déplacements chimiques et les assignations de tous les pics observables sur les spectres de PDMB, mesurés dans le tétrachloroéthylène, la référence étant le tétraméthylsilane (TMS).

Tableau 16

Types de proton	Types d'addition	Déplacements chimiques dans C_2Cl_4 /TMS
$\underline{H}_2C = C -$	3,4	4,75
$-C\underline{H}_2-C = C-C\underline{H}_2-$	1,4 cis	2,16
$-C\underline{H}_2-C = C-C\underline{H}_2-$ ($C\underline{H}_3$)	1,4 trans	2,16
$CH_2 = C -$ ($C\underline{H}_3$)	3,4	1,78
$- C = C -$ ($C\underline{H}_3$) ($C\underline{H}_3$)	1,4 trans	1,69
$- C = C -$ ($C\underline{H}_3$) ($C\underline{H}_3$)	1,4 cis	1,63
$= C - C - C\underline{H}_2 -$	3,4	1,15
$= C - C - CH_2 -$ ($C\underline{H}_3$)	3,4	1,03

c) Méthode proposée pour analyser la microstructure d'un PDMB quelconque par RMN.

La décomposition de la courbe intégrale doit être réaliséed'une manière sensiblement différente de la procédure proposée pour les polyisoprènes. En effet, dans ce dernier cas, tous les modes d'addition présentent des protons sur liaison double, c'est-à-dire des pics de résonance entre 4 et 6 ppM. Ceux-ci permettent, par le rapport de leurs surfaces à la surface totale du spectre, d'obtenir directement une mesure du taux d'insaturation global.

Dans le cas des PDMB, seules les additions 3,4 donnent lieu à un pic dans cette région (pic 1). Ce pic présente beaucoup d'intérêt dans le cas où le dépouillement de la courbe intégrale permet de caractériser un défaut d'insaturation, c'est-à-dire une augmentation du nombre de groupes méthyléniques sur carbone saturé, par le fait que les aires des pics 3 , 6 , 7 ne sont plus dans le rapport 3 / 2 / 3. L'étude de l'aire du pic 1 peut alors servir en effet à estimer l'importance du défaut d'insaturation. Cette étude requiert évidemment l'obtention d'une courbe intégrale absolument sans dérive.

Compte tenu des assignations faites précédemment, et de la faible différence de déplacement chimique entre les pics des groupes méthyles des additions 1,4 cis et 1,4 trans qui interdit la détermination directe des teneurs en ces modes d'addition, nous proposons de procéder de la manière suivante, représentée graphiquement sur la figure 36.

- on détermine la hauteur h_1 du pic 1 à 4;75 ppm. Sachant que la hauteur h_7 du pic 7 à 1, 03 ppm est telle que $\frac{h_1}{h_7} = \frac{2}{3}$, on calcule cette hauteur h_7^c . De la même façon, on calcule les hauteurs h_3^c et h_6^c qui sont telles que

$$h_3^c = h_7^c \qquad \text{et} \qquad h_6^c = h_1$$

Les parties restantes de la courbe intégrale doivent être dans le rapport $\frac{h_2}{h_4 + h_5} = \frac{4}{6}$, correspondant aux additions 1,4 cis + 1,4 trans. Si on retrouve bien ce rapport à ce stade de l'analyse, on saura que le polymère étudié ne présente pas de défaut d'insaturation. La séparation des additions 1,4 cis et 1,4 trans peut être réalisée dans de meilleures conditions par expension du spectre.

Nous avons porté finalement dans le tableau 17 les résultats des analyses faites sur une série de 6 échantillons de PDMB par IR et par RMN :

Tableau 17

Echantillon n°	% 3,4		% 1,4cis		% 1,4trans		% 1,4total		Insat.totale	
	IR	NMR	IR	NMR	IR	NMR	IR	NMR	IR	NMR
6	37	26	22	24	37	40	59	64	96	100
7	38	38	21	24	45	37	66	61	104	99
8	11	11	3	0	83	89	86	89	97	100
9	7	8	17	5	75	85	92	90	99	98
10	13	12	15	10	77	78	92	88	105	100
11	14	13	6	0	79	87	85	87	99	102

Tableau comparatif des résultats d'analyses effectuées par IR et RMN sur divers PDMB

L'examen de ce tableau nous amène à faire les remarques suivantes :

- l'accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse est bon pour les additions 3,4. L'accord est également bon pour les taux d'insaturation.

- comme ce qui précède le laissait prévoir, l'accord entre les résultats de la détermination du rapport des teneurs en additions 1,4 cis et 1,4 trans est moins bon, par suite des difficultés rencontrées dans cette détermination par RMN.

D - Conclusion

L'étude de la microstructure des polydiméthyl-2,3-butadiènes-1,3 par spectrophotométrie IR et spectrométrie de RMN se présentait comme la suite logique de celle faite sur les polyisoprènes.

La conjonction des deux méthodes d'analyse s'est révélée encore plus fructueuse que pour l'étude des polyisoprènes. En définitive, nos travaux révèlent que la détermination du défaut d'insaturation est plus commode par RMN.

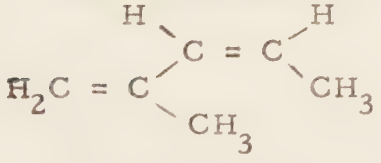
- celle des additions 3,4 est réalisable indifféremment et dans de bonnes conditions par RMN et par IR.

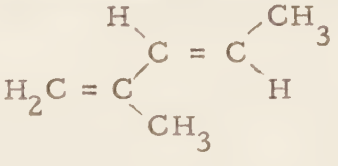
- la détermination du rapport des teneurs en additions 1,4 cis/1,4 trans est beaucoup plus facilement réalisable par spectrophotométrie IR.

CHAPITRE III - LES POLYMETHYL-2-PENTADIENES-1,3-TRANS

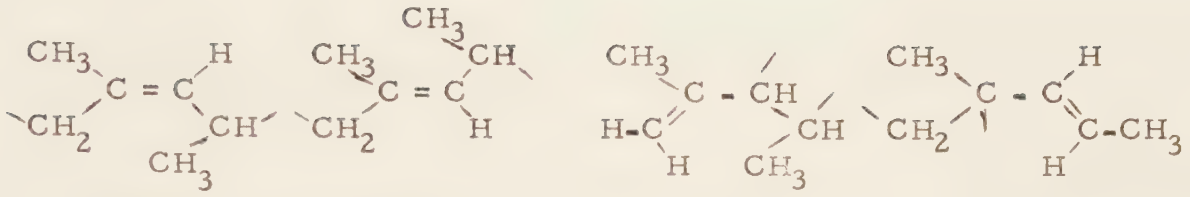
A - Généralités

La présence d'un groupe méthyle en bout du monomère entraîne l'existence de deux formes isomères, l'un cis, l'autre trans.





Dans la suite de cet exposé, nous n'avons étudié que les polymères obtenus à partir du monomère trans. Ce monomère, n'étant pas symétrique, peut conduire théoriquement à 4 modes d'addition comme l'isoprène.



1,4 cis 1,4 trans 3,4 1,2

Il n'existe à ce jour aucune publication concernant la détermination de la microstructure des polyméthyl-2-pentadiènes-1,3 (PMP). Les problèmes qui se posaient au sujet de ce polymère sont du même ordre que ceux que nous avons résolus pour les PDMB. Tous les échantillons dont nous disposions ont été fournis par CUZIN et coll. (38, 39).

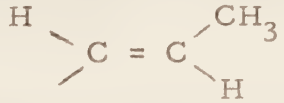
B - Analyse par spectrophotométrie infrarouge

Ne disposant au départ d'aucuns homopolymères de référence, l'analyse qualitative par spectrophotométrie IR a été très utile pour identifier dans un premier stade les différents modes d'addition présents dans les échantillons.

a) Analyse qualitative par IR

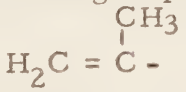
- Recherche des additions 1,2 et 3,4

Ces modes d'addition comportent des groupements chimiques très faciles à caractériser en spectrophotométrie infrarouge compte tenu des travaux antérieurs : le premier est le groupe éthylénique (additions 1,2) disubstitué en position trans



$\delta_{oop}\ (_{H}C{=}C^{H}) = 970\ cm^{-1}$

et le second est le groupe isopropényle (additions 3,4)



$\delta_{oop}\ (=CH_2) = 888\ cm^{-1}$

La simple étude qualitative des spectres IR des PMP permet donc de déceler directement la présence de ces modes d'addition.

Cette analyse rapide appliquée à nos échantillons a permis de savoir qu'ils ne contenaient aucune addition 3,4 et une faible proportion d'additions 1,2.

- Recherche des additions 1,4 cis et 1,4 trans

Compte tenu des observations qui ont été faites sur les PI et les PDMB 1,4 cis et 1,4 trans, nous avons étudié la forme de la bande d'absorption correspondant à la déformation symétrique des groupes méthyles $\delta_s CH_3$. Nous avons alors observé deux types de spectres d'absorption, représenté sur la figure 37. Par analogie avec les polyisoprènes, il était alors logique de classer nos échantillons en deux catégories, les premiers devant contenir des additions 1,4 cis (absorption maximale à 1376,7 cm^{-1}) et les autres des additions 1,4 trans (absorption maximale à 1383 cm^{-1}). Le troisième maximum observé à 1371 cm^{-1} doit être attribué au groupe méthyle porté par le carbone saturé.

Après cette étude, nos échantillons se rangent dans trois catégories :

- des PMP entièrement 1,4 trans, obtenus par polymérisation cationique à température ordinaire (38),

- des PMP constitués essentiellement par des additions 1,4 trans avec quelques pourcents d'additions 1,2, obtenus avec des systèmes catalytiques analogues aux précédents, mais à basse température (38),

- des PMP constitués par des additions 1,4 cis et 1,4 trans, obtenus par polymérisation par n-butyl-lithium (39).

De ces trois types de PMP, seul le premier permettait une détermination directe de coefficients d'absorption indispensable pour une analyse quantitative.

b) Analyse quantitative des spectres IR

1 - détermination de $\varepsilon_{1,4\text{trans}}$ à 1376,7 et 1383 cm^{-1}

Nous disposions de 5 échantillons entièrement composés d'additions 1,4 trans. En suivant un processus analogue à celui suivi antérieurement pour les PI et les PDMB, nous avons tout d'abord, pour une largeur spectrale de fente donnée ($S^* = 1,3\ cm^{-1}$) tracée les droites de variation de $\log \frac{I_o}{I}$ en fonction du produit c.d dont la pente fournit ε, en donnant à c puis à d successivement des valeurs différentes pour vérifier que ε reste constant. Nous avons rassemblé dans le tableau 18 les valeurs de $\varepsilon_{1,4\text{ trans}}$ obtenues pour les 5 échantillons pour $S^* = 1,3\ cm^{-1}$. L'accord est très bon, ce qui confirme la structure tout 1,4 trans de tous ces échantillons prédite par l'analyse qualitative des spectres IR.

Nous avons ensuite étudié la variation de ces coefficients en fonction de S^* (figure 38).

Tableau 18

Echantillon n°	c g/100 cm^3	$\log \frac{I_o}{I}$	$\varepsilon^{1383}_{1,4\text{trans}}$	$\log \frac{I_o}{I}$	$\varepsilon^{1376,7}_{1,4\text{trans}}$
1	0,328	0,742	37,1	0,454	22,7
2	0,295	0,680	37,3	0,409	22,8
3	0,272	0,611	36,9	0,376	22,7
4	0,335	0,756	37,0	0,467	22,9
5	0,317	0,716	37,1	0,436	22,6

Détermination de $\varepsilon^{1383}_{1,4\text{trans}}$ et $\varepsilon^{1376,7}_{1,4\text{trans}}$ de l'addition 1,4 trans des PMP

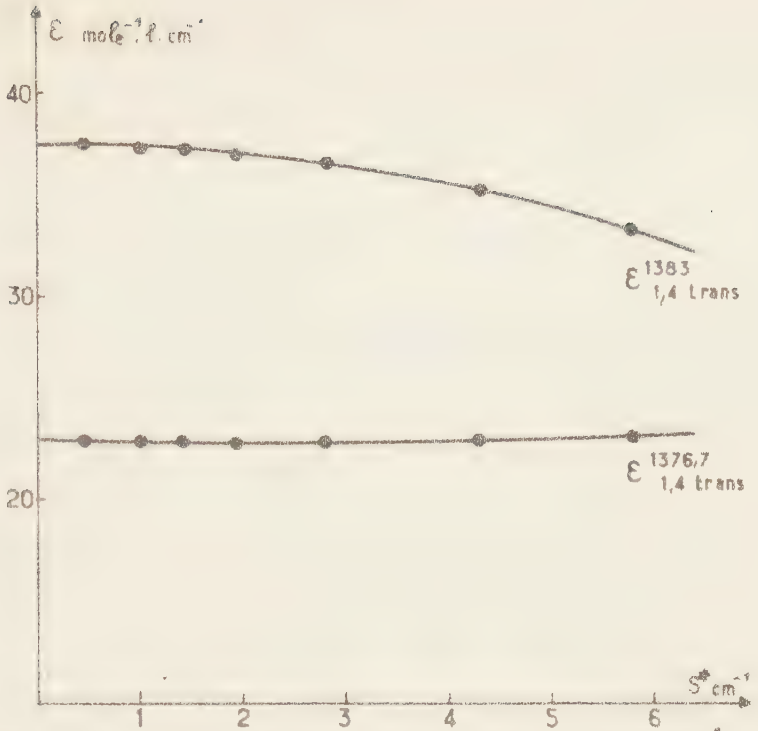


Fig:38 Courbes de variation de ε 1,4 trans à 1383 et 1376,7 cm^{-1} des additions 1,4 trans des PMP en fonction de S^*

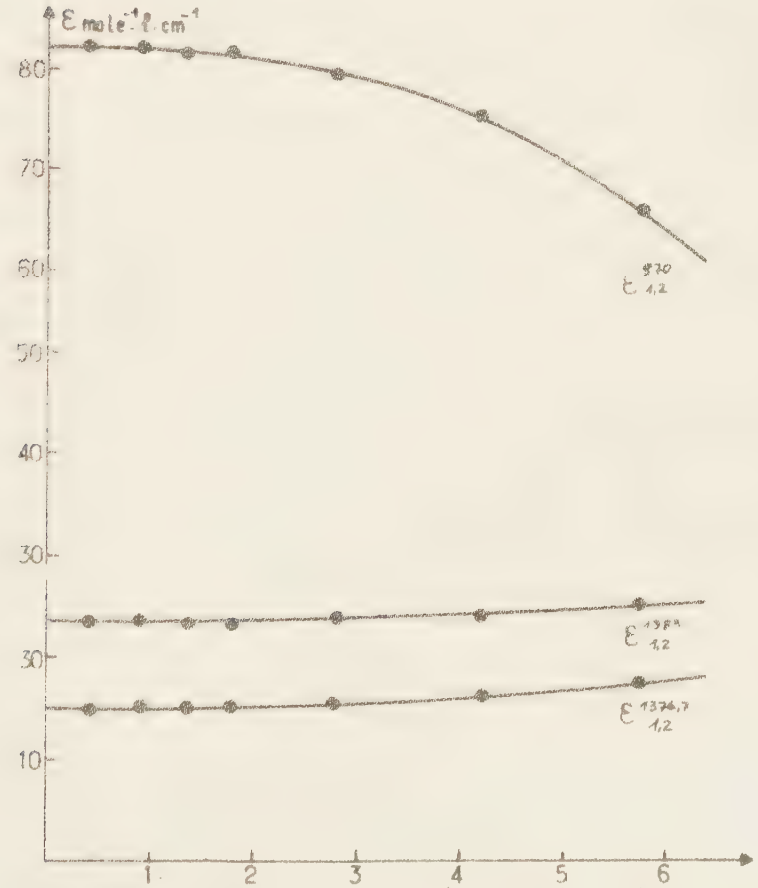


Fig:39 Courbes de variation de $\varepsilon^{930}_{1,2}$, $\varepsilon^{1376,7}_{1,2}$ et $\varepsilon^{1383}_{1,2}$ des additions 1,2 des PMP en fonction de S^*

2 - détermination de $\varepsilon_{1,2}$ à 970 cm^{-1}

Pour déterminer ce coefficient , nous avons utilisé la deuxième série constituée par 6 échantillons 1,4 trans + 1,2.

Ne pouvant pas déterminer directement par spectrophotométrie IR les teneurs en additions 1,2, ceci a été fait par RMN. Les additions 1,4 cis et 1,4 trans n'absorbant pas à 970 cm^{-1}, il était ensuite possible d'atteindre très facilement la valeur $\varepsilon_{1,2}^{970}$.

Nous avons rassemblé dans le tableau 19 les résultats des analyses par RMN (% d'additions 1,4 trans et 1,2) ainsi que les valeurs obtenues pour $\varepsilon_{1,2}^{970}$ pour $S^* = 1,7\ cm^{-1}$.

3 - détermination des $\varepsilon_{1,2}$ aux fréquences caractéristiques des additions 1,4

Pour déterminer $\varepsilon_{1,2}^{1376,7}$ et $\varepsilon_{1,2}^{1383}$, il suffisait de résoudre les équations :

$$D^{1376,7} = (\varepsilon_{1,4\,trans}^{1376,7} \cdot c_{1,4trans} + \varepsilon_{1,2}^{1376,7} \cdot c_{1,2}) \cdot d$$

$$D^{1383} = (\varepsilon_{1,4trans}^{1383} \cdot c_{1,4trans} + \varepsilon_{1,2}^{1383} \cdot c_{1,2}) \cdot d$$

où les seules inconnues restantes sont les deux coefficients à déterminer. Dans les colonnes 5 et 6 du tableau 19 sont rassemblées les valeurs obtenues pour les 6 échantillons étudiés. Compte tenu des erreurs expérimentales, on peut considérer que l'accord est bon. Sur la figure 39, nous avons tracé les courbes de variation de ces trois coefficients $\varepsilon_{1,2}^{970}$, $\varepsilon_{1,2}^{1376,7}$ et $\varepsilon_{1,2}^{1383}$ en fonction de S^*.

4 - détermination de $\varepsilon_{1,4cis}$ à 1376,7 et 1383 cm^{-1}

Comme dans le cas précédent, ne disposant pas d'un homopolymère 1,4 cis, nous avons eu recours aux analyses faites par RMN sur la 3ème série de 5 échantillons constitués exclusivement par des additions 1,4 cis et 1,4 trans.

A partir des absorptions mesurées à 1376, 7 et 1383 cm^{-1}, il suffisait, pour obtenir les coefficients $\varepsilon^{1383}_{1,4cis}$ et $\varepsilon^{1376,7}_{1,4cis}$ de résoudre le système d'équations :

$$D^{1383} = (\varepsilon^{1383}_{1,4trans} \cdot c_{1,4trans} + \varepsilon^{1383}_{1,4cis} \cdot c_{1,4\,cis})\, d$$

$$D^{1376,7} = (\varepsilon^{1376,7}_{1,4trans} \cdot c_{1,4trans} + \varepsilon^{1376,7}_{1,4cis} \cdot c_{1,4cis})\, d$$

Dans le tableau 20 sont rassemblés les résultats des analyses faites par RMN, ainsi que les valeurs obtenues pour les 6 échantillons. Sur la figure 40, nous avons tracé les courbes de variation de ces deux coefficients en fonction de S^*.

En possession de 7 coefficients d'absorption, rassemblés dans le tableau 21, il est possible d'effectuer l'analyse de la microstructure d'un PMP quelconque.

5 - Proposition d'une méthode d'analyse d'un PMP quelconque.

Après mise en solution du polymère dans C S_2 et C Cl_4 à des concentrations voisines de 0, 2 g/100 cm^3, on trace les spectres entre 1410 et 1340 cm^{-1} (cellules de 5 mm, solution dans C Cl_4) et entre 1050 et 900 cm^{-1} (cellules de 5 mm, solution dans CS_2) (figure 41). Après avoir mesuré I et I_o aux trois fréquences 970, 1376, 7 et 1383 cm^{-1}, on obtient directement $c_{1,2}$ en résolvant l'équation

$$c_{1,2} = \frac{D^{970}}{\varepsilon^{970}_{1,2} \cdot d}$$

Puis connaissant $c_{1,2}$, on calcule les absorptions corrigés D^{1383}_* et $D^{1376,7}_*$

$$D^{1383}_* = D^{1383} - \varepsilon^{1383}_{1,2} \cdot c_{1,2} \cdot d$$

$$D^{1376,7}_* = D^{1376,7} - \varepsilon^{1376,7}_{1,2} \cdot c_{1,2} \cdot d$$

Enfin, en résolvant le système

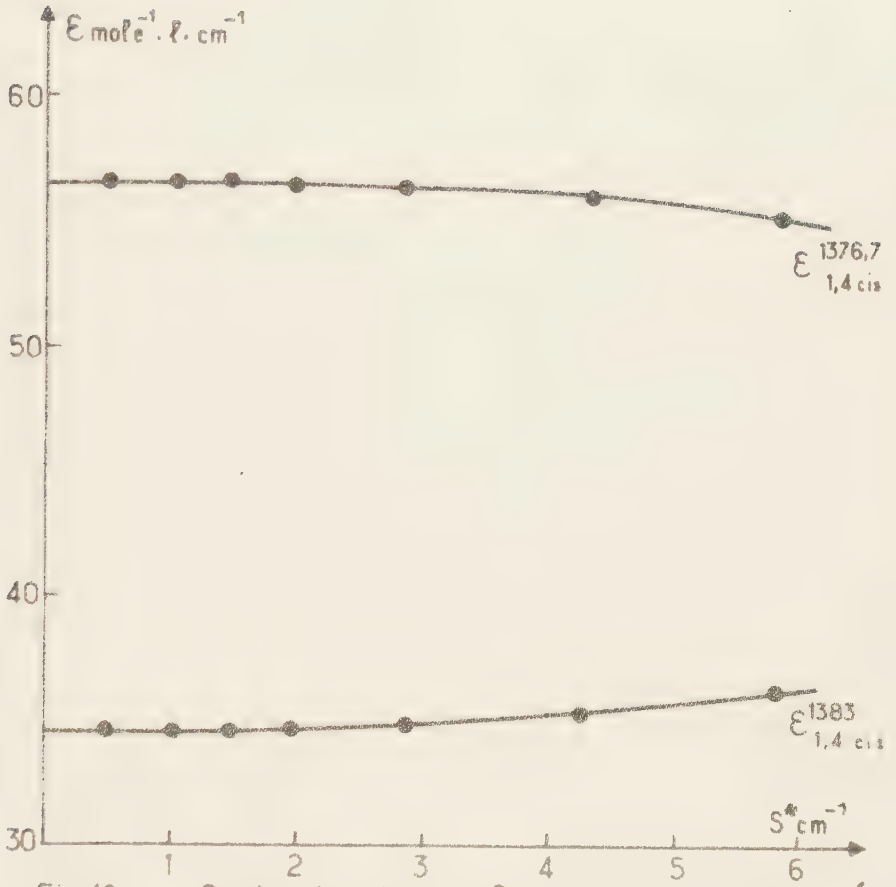


Fig:40 Courbes de variation de ε 1,4 cis à 1383 et 1376,7 cm^{-1} des additions 1,4 cis des PMP en fonction de S^*

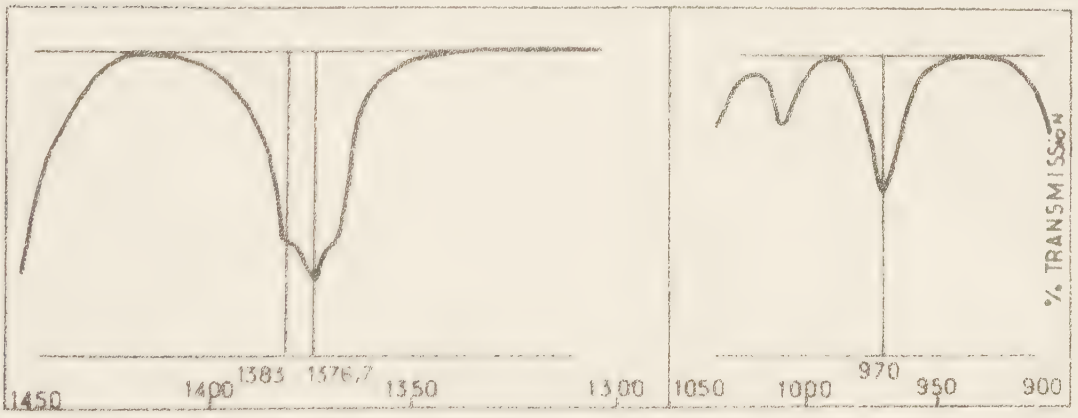


Fig:41 Spectres partiels d'un PMP contenant les 3 modes d'addition 1,4 cis, 1,4 trans et 1,2 dans les regions 1450 – 1300 et 1050 – 900 cm^{-1}

Tableau 19

Echantillon n°	Analyse RMN % 1,4trans	% 1,2	$\varepsilon^{970}_{1,2}$ $S^* = 1,7 cm^{-1}$ d = 5 mm	$\varepsilon^{1383}_{1,2}$ $S^* = 1,3 cm^{-1}$	$\varepsilon^{1376,7}_{1,2}$ d = 5 mm
6	95	5	79	23,9	14,3
7	81	19	83	23,2	14,7
8	92	8	81	24,1	15,4
9	83	17	83	22,4	15,0
10	89	11	78	23,3	15,2
11	93	7	82	22,7	15,7

Tableau 20

chantillon n°	Analyse RMN % 1,4trans	% 1,4cis	c g/100cm³	$\log \frac{I_o}{I}$ à 1383cm⁻¹	$\varepsilon^{1383}_{1,4cis}$	$\log \frac{I_o}{I}$ à 1376,7cm⁻¹	$\varepsilon^{1376,7}_{1,4cis}$
12	48	52	0,182	0,397	34,6	0,454	57,8
13	35	65	0,176	0,375	33,9	0,482	56,6
14	42	58	0,195	0,423	34,4	0,408	56,9
15	37	63	0,203	0,445	35,2	0,539	55,7
16	51	49	0,192	0,419	34,6	0,458	56,1
17	39	61	0,177	0,386	34,9	0,468	56,5

Tableau 21

	1,2	1,4 cis	1,4 trans
970	81	-	-
1383	23,2	34,6	37,1
1376,7	15	56,6	22,8

Tableau des coefficients d'absorption des additions 1,2 , 1,4 cis et 1,4 trans des PMP (pour $S^* = 1,7\ cm^{-1}$ à 970 cm^{-1} dans CS_2 et $S^* = 1,3\ cm^{-1}$ à 1383 et 1376,7 cm^{-1} dans C Cl_4).

$$D^{1383}_{*} = (\varepsilon^{1383}_{1,4trans} \cdot c_{1,4trans} + \varepsilon^{1383}_{1,4cis} \cdot c_{1,4cis}) d$$

$$D^{1376,7}_{*} = (\varepsilon^{1376,7}_{1,4trans} \cdot c_{1,4trans} + \varepsilon^{1376,7}_{1,4cis} \cdot c_{1,4cis}) d$$

on obtient $c_{1,4cis}$ et $c_{1,4\ trans}$.

c) Analyse par spectrométrie de RMN

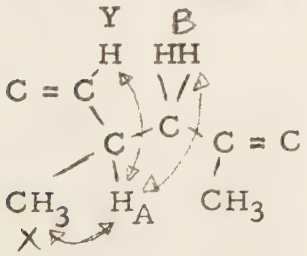
Comme pour l'étude par IR, les études faites sur les PI et les PDMB ont été très utiles pour l'interprétation des spectres de RMN.

a - Etude des spectres des PMP tout 1,4 trans

On voit, sur la figure 42 où est tracé un exemple de spectre obtenu dans C Cl_4, qu'on retrouve dans ce spectre les trois pics observés dans le spectre d'un polyisoprène 1,4 trans, c'est-à-dire les pics correspondant aux protons $-C=C-\underline{H}$ (δ = 4,83 ppm), $-C\underline{H}_2-C=C-$ (δ = 1,92 ppm) et $-C(\underline{CH}_3)=C-$ (δ = 1,54 ppm).
En plus de ces trois pics, on observe un multiplet vers 2,5 ppm et un doublet à 0,82 ppm.

Contrairement aux spectres des polyisoprènes, les spectres des PMP 1,4 trans présentent des couplages multiples. L'existence de ces couplages a été confirmée en faisant les spectres sur des spectromètres à 60 et à 100 MHz, pour vérifier que les distances entre les maxima des doublets observés à 4,83 et 0,82 ppm restent constante.

Il était intéressant de tenter de retrouver la structure du multiplet à 2,50 ppm en combinant les différents couplages. Ayant mesuré les constantes de couplage du proton A avec les protons X, Y et B, égales à 7, 9 et 5 cps, nous avons porté sur la figure 43 le spectre observé et le spectre calculé du multiplet. On constate le très bon accord entre ces deux spectres.



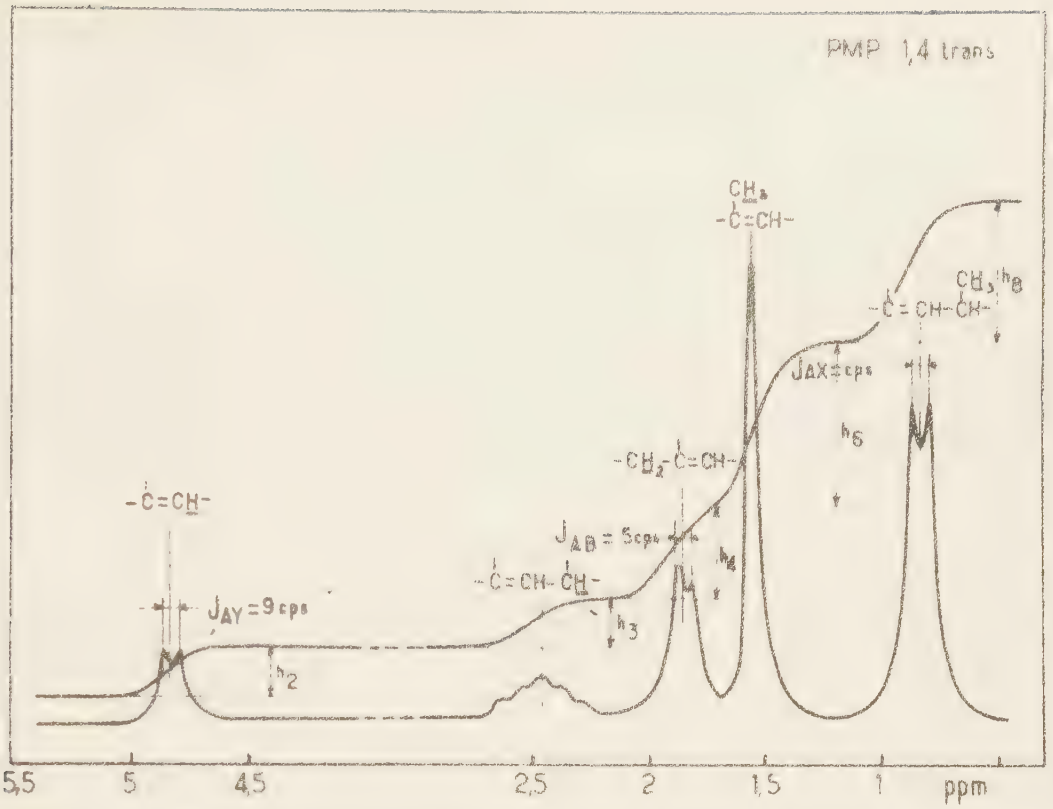


Fig: 42 Spectre de RMN d'un PMP tout 1,4 trans (solution dans CCl_4)

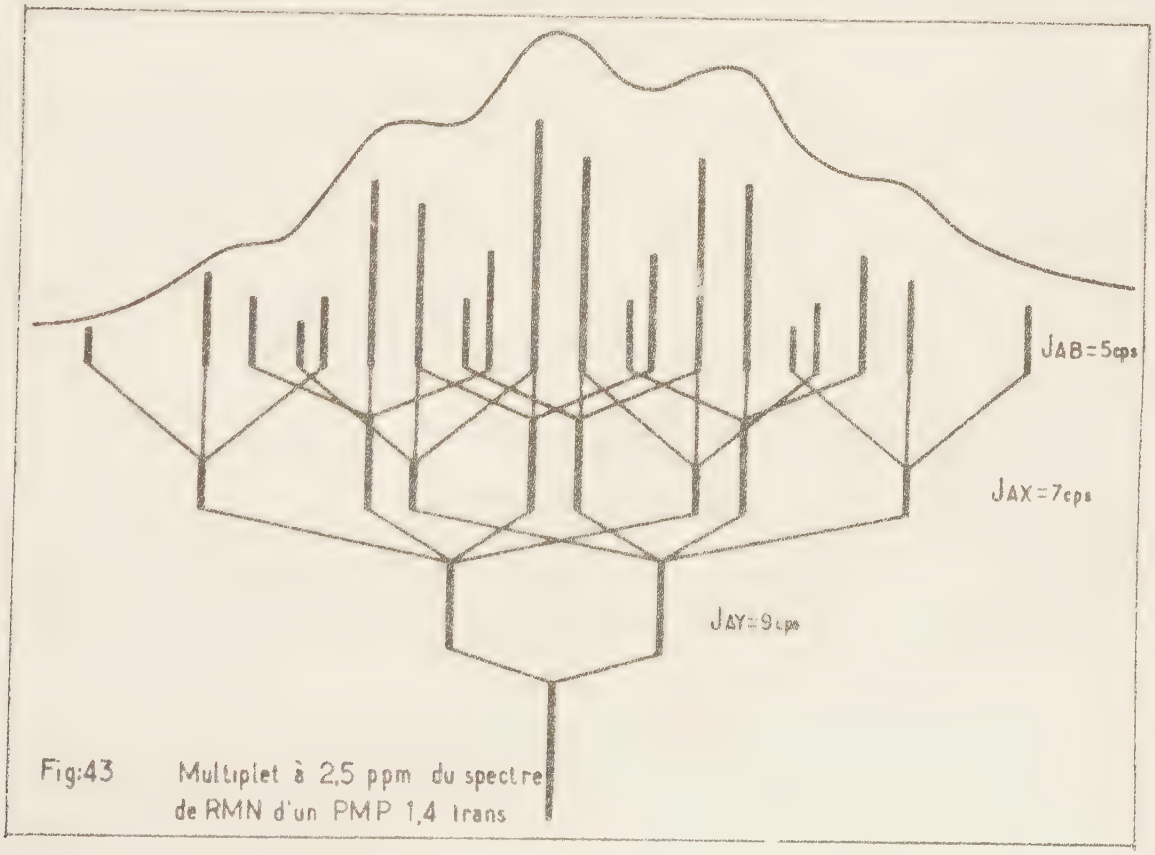


Fig:43 Multiplet à 2,5 ppm du spectre de RMN d'un PMP 1,4 trans

b - Etude des PMP 1,4 trans + 1,2

Les spectres de ces échantillons (figure 44) montrent l'apparition de deux nouveaux pics, l'un à 5,21 ppm, l'autre à 1,24 ppm. Ce dernier, d'après les études faites sur les PI, correspond aux groupes méthyléniques en β de la liaison double des additions 1,2

$$-\underline{CH}_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underline{C}}} - CH = CH - CH_3$$

Le pic à 5,21 ppm ne peut correspondre qu'aux deux protons - $C\underline{H} = C\underline{H}$ - . Le rapport des aires de ces deux pics est d'ailleurs égal à 1, ce qui exclut toute ambiguité concernant l'assignation.

L'analyse quantitative a été faite par intégration du spectre :

- tout d'abord par intégration de la région 4-6 ppm pour déterminer avec précision le rapport $\frac{1,4 \text{ trans}}{1,2}$

- puis, par intégration de tout le spectre pour déterminer le pourcentage d'insaturation totale.

On a les relations $\frac{h_1}{2h_2} = \frac{1,4 \text{ trans}}{1,2}$

et $\frac{5h_1 + 10\,h_2}{H}$ = % insaturation totale.

c - Etude des PMP 1,4 trans + 1,4 cis

Les spectres de ce type de PMP obtenus dans $C\,Cl_4$ sont tout-à-fait semblables à ceux des PMP tout 1,4 trans, la seule différence étant l'apparition d'un nouveau pic (δ = 1,62 ppm) voisin de celui correspondant au groupe méthyle des additions 1,4 trans (δ = 1,54 ppm) (figure 45).

La détermination du rapport cis/trans est délicate à cause du recouvrement important de ces deux pics l'un par l'autre.

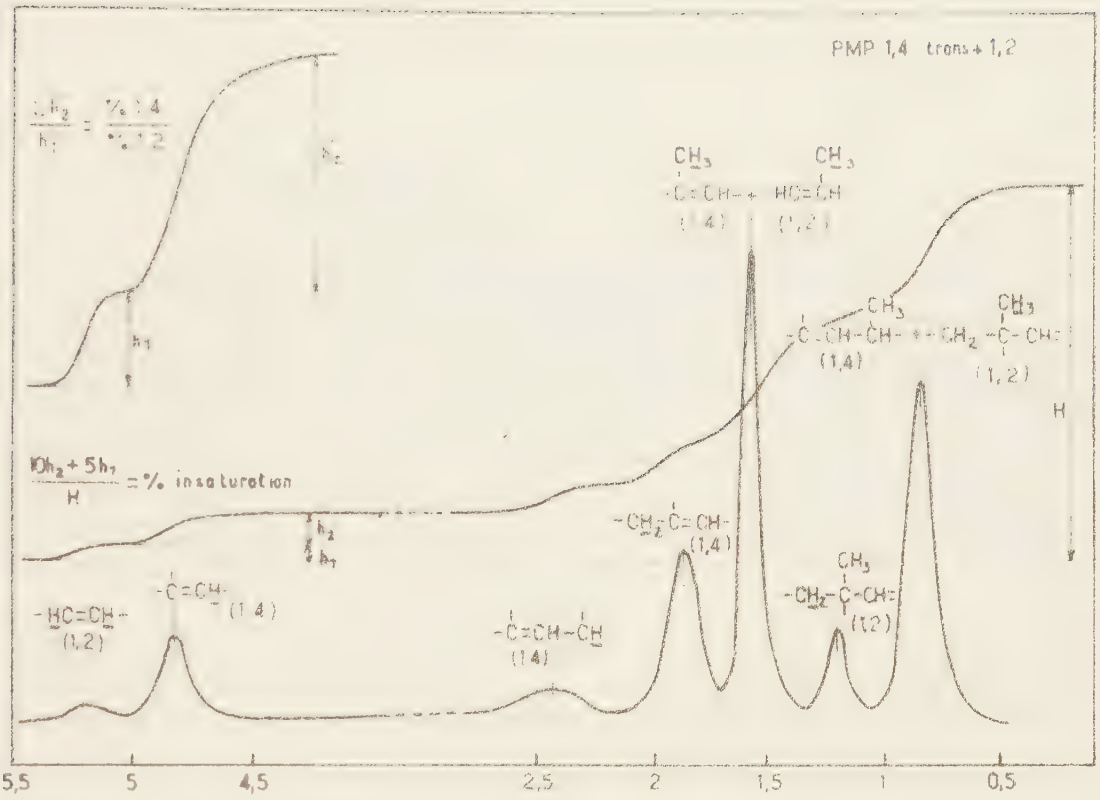


Fig:44 Spectre de RMN d'un PMP 1,4 trans + 1,2 (solution dans CCl_4)

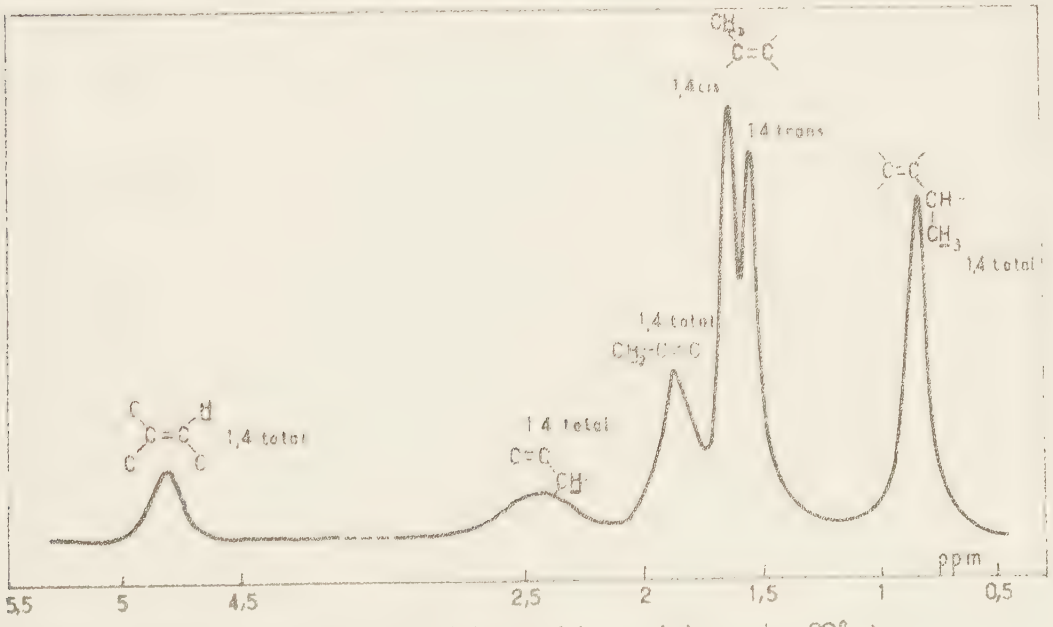


Fig:45 Spectre de RMN d'un PMP 1,4 cis + 1,4 trans (solution dans CCl_4)

CONCLUSION GENERALE

Cette étude de la microstructure des polydiènes (polyisoprènes, polydiméthyl-2, 3-butadiènes-1, 3 et polyméthyl-2-pentadiènes-1, 3-trans) par spectrophotométrie infrarouge et spectrométrie de résonance magnétique nucléaire a permis de résoudre tous les problèmes en suspens.

La possibilité d'utiliser deux types de polyisoprènes de synthèse, en plus des polyisoprènes naturels, les uns constitués exclusivement d'additions 1, 4 cis + 3, 4 et les autres contenant des taux importants d'additions 1, 2 et 3, 4, nous a permis d'atteindre toutes les valeurs des coefficients d'absorption molaire qui étaient indispensables à l'élaboration d'une méthode d'analyse quantitative totale de la microstructure des polyisoprènes par spectrophotométrie infrarouge. L'étude parallèle des spectres de RMN a permis en outre de résoudre certains problèmes d'assignation encore en suspens.

En ce qui concerne les polydiméthyl-2, 3-butadiènes-1, 3, la spectrométrie de RMN a permis d'attribuer sans ambiguïté des structures 1, 4 cis et 1, 4 trans aux polymères préparés selon la méthode de TEH FU YEN. D'autre part, la détermination de tous les coefficients d'absorption indispensables à la mise au point d'une méthode d'analyse complète par IR a pu être menée à bien.

Enfin, l'étude de trois types de polyméthyl-2-pentadiènes-1, 3-trans par spectrométrie de RMN et spectrophotométrie IR a conduit également à un système de coefficients d'absorption permettant de proposer une méthode complète d'analyse de la microstructure de ce type de polydiène par IR. Par contre, l'analyse par RMN reste actuellement impossible dans le cas général par suite des limitations dans la résolution des pics de résonance des protons relatifs aux additions 1, 4 cis et 1, 4 trans.

BIBLIOGRAPHIE

1) F. CIAMPELLI, D. MORERO et M. CAMBINI, Makromol. Chem. 61 (1963) p.250

2) J. WEST, Chem. Phys. 7, (1939), p. 795

3) D. PIRLOT, Bull. Soc. Chim. Belg. 58 (1949) p. 28

4) GOODRICH-GULF CHEMICALS INC., Chem. Eng. News, 32 (1954) p. 4913

5) A.A. KOROTKOV, K.B. PIOTROVSKIJ et D.P. FERINGER, Doklady Akad. Nank. USSR, 110 (1956), p. 89

6) G. NATTA et P. CORRADINI, Angew. Chem. 19 (1956) p. 68

7) W.S. RICHARDSON et A. SACHER, J. Polymer Sci. 10 (1953) p. 353

8) E.J. POKROVSKIJ et M.V. VOLKENSTEIN, Dokl. Akad. Nank, USSR, 95 (1954) p. 301

9) J.L. BINDER et H.C. RANSAW, Anal. Chem. 29 (1957) p. 503

10) E.O. SCHMALZ et G. GEISELER, Z. Anal. Chem. 191 (1962) p. 1

11) M.A. GOLUB, J. Polymer Sci. 36 (1959) p. 523

12) R.A. SAUNDERS et D.C. et D.C. SMITH, J. Appl. Phys. 20 (1949) p. 953

13) G.B.B.M. SUTHERLAND et A.V. JONES, Discussions Faraday Soc. 9 (1950) p. 281

14) J.L. BINDER, J. Polymer Sci., Part. A, 1 (1963) p. 37

15) I. KOSSLER et J. VODEHNAL, Polymer Letters, 1 (1963) p. 415

16) A.H. WILLBOURNE, J. Polymer Sci. 34 (1959) p. 569

17) R.H. HUGHES et R.J. MARTIN, A.S.T.M. Special Technical Pub. n° 224 (1958) p. 127

18) WANG FO-SHUNG, B.A. DOLGOPLOSK et B.L. ERUSALIMSKIJ Visokomolec. Soedi. 4, (1960) 541

19) M. STOLKA, J. VODEHNAL et I. KOSSLER, J. Polymer Sci., Part A, 2 (1964) p. 3987

20) J.L. BINDER, Polymer Letters 4 (1966) p. 19

21) F. ASSIOMA, J. CORNIBERT et J. MARCHAL, C.R. Acad. Sci. Paris Série C, (1967) p. 1023

22) F. ASSIOMA et J. MARCHAL, C.R. Acad. Sc. Paris, 266, série C, (1968) p. 195

23) F. ASSIOMA et J. MARCHAL, C.R. Acad. Sc. Paris, 266, série C, (1968) p. 369

24) F. ASSIOMA et J. MARCHAL, C.R. Acad. Sci. Paris, sous presse

25) N. MAYER, Centre de Recherches sur les Macromolécules, (Thèse Strasbourg 1968)

26) Echantillons du laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison

a) G. DELHEYE et F. DAWANS, Makromol. Chem. 98 (1966) p. 164

b) F. DAWANS et P. TEYSSIE, ibid, sous presse

c) P. TEYSSIE, J. DURAND et F. DAWANS, Symposium I.U.P.A.C. sur les polymères, Bruxelles, 1967

27) HUNG YU CHEN, Anal. Chem. 34 (1962) p. 1134

28) HUNG YU CHEN, Anal. Chem. 34 (1962) p. 1793

29) M.A. GOLUB, S.A. FUQUA et N.S. BHACCA, J.A.C.S. 84 (1962) p. 4981

30) HUNG YU CHEN, Polymer Letters, 4 (1966) 1007

31) J.L. BINDER, Polymer Letters, 4 (1966) 19

32) TEH FU YEN, J. Polymer Sc. 35 (1959) p. 533

33) TEH FU YEN, J. Polymer Sc. 39 (1959) p. 272

34) F. SCHUE, Laboratoire de Recherches Organiques Appliquées, Institut de Chimie (Thèse Strasbourg 1967)

35) F. SCHUE et J.P. DOLE-ROBBE, Bull. Soc. Chim. Fr. (1963) p. 37

36) F. ASSIOMA, J. MARCHAL et F. SCHUE, C.R. Acad. Sc. Paris 261 (1965) p. 1315

37) N.G. GAYLORD et I. KOSSLER, Symposium I.U.P.A.C. sur les Polymères, Prague, 1965

38) D. CUZIN, Y. CHAUVIN et G. LEFEBVRE, European Polym. J. 3 (1967) p. 367

39) D. CUZIN, Y. CHAUVIN et G. LEFEBVRE, European Polym. J. 3 (1967) p. 581

Ouvrages consultés

- Molecular Spectra and Molecular Structure,
Vol. I et II, G. HERZBERG, Van Nostrand Co, New-York 1954

- Molecular Vibrations. The theory of infrared and Raman vibrational Spectra.
E.B. WILSON, J.C. DECIUS et P.C. CROSS
Mc Graw-Hill Co. London, 1955

- Infrared Spectroscopy of high polymers
R. ZBINDEN, Academic Press
New-York, 1964

- Spectroscopie infrarouge
vol.I et II, P. BARCHEWITZ,
Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1961-1966

- An introduction to infrared spectroscopy
W. BRUGEL, Methuen & Co, London

- The infrared spectra of complex molecules
L.J. BELLAMY, Methuen & Co, London

- Identification spectrométrique des composés organiques
R. SILVERSTEIN et G. BASSLER
Masson et Cie, Gauthier-Villars, Paris

- L.M. JACKMAN, Application of N.M.R. Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, New-York, 1959

- J.D. ROBERTS, N.M.R. Application to organic chemistry,
Mc Graw-Hill, New-York, 1959

- J.D. ROBERTS, An Introduction to the analysis of spin-spin splitting, in High Resolution NMR Spectra
W.A. Benjamin, New-York, 1961.

LISTE DES LEGENDES DES FIGURES

1 - Position de la région infrarouge dans le spectre électromagnétique.

2 - Modifications de la bande d'absorption de la vibration harmonique de H Cl à 1, 76 μ en fonction de la pression et de la température (2)

3 - Schéma optique d'un spectrophotomètre à double-faisceau (Perkin-Elmer 125)

4 - Schéma d'une cellule semi-démontable.

5 - Spectres IR d'un polyisoprène 1,4 trans

6 - Spectres IR de polyisoprènes 1,4 cis et 1,4 trans

7 - Vibrations de valence et de déformation des groupes méthyles et méthyléniques.

8 - Spectres IR d'un polyisoprène 1,4 + 3,4 (——) et d'un polyisoprène riche en additions 1,2 + 3,4 (----)

9 - Courbes de variation de $\mathcal{E} = f(\nu)$ pour les additions 1,4 cis (——) et 1,4 trans (----)

10 - Spectres de divers polyisoprènes dans la région 1150-1130 cm^{-1}

11 - Spectres IR des polyisoprènes 1,4 cis et 1,4 trans dans la région 800-900 cm^{-1}

12 - Spectres IR d'un polyisoprène cyclisé.

13 - Spectres IR des polyisoprènes 1,4 cis et 1 4 trans dans la région de la vibration $\delta_s CH_3$.

14 - Détermination du coefficient d'absorption molaire $\mathcal{E}^{888}_{3,4}$

15 - Courbes de variation des coefficients d'absorption des additions 1,4 cis et 1,4 trans des PI en fonction de S*

16 - Absorptions de la vibration δ oop ($=CH_2$) des additions 3,4 à 888 cm^{-1}

17 - Courbe de variation de $\varepsilon_{3,4}^{888}$ en fonction de S^*

18 - Courbes de variation des coefficients d'absorption correspondant à la vibration δ oop ($=CH_2$) des oléfines modèles des additions 3,4 en fonction de S^*.

19 - Courbes de variation des coefficients $\varepsilon_{3,4}^{1376,7}$ et $\varepsilon_{3,4}^{1383}$ en fonction de S^*.

20 - Courbe de variation de $\varepsilon_{1,2}^{906}$ en fonction de S^*.

21 - Courbes de variation des coefficients d'absorption correspondant à la vibration δ oop ($=CH_2$) des oléfines modèles des additions 1,2 en fonction de S^*.

22 - Courbes de variation des coefficients $\varepsilon_{1,2}^{1383}$ et $\varepsilon_{1,2}^{1376,7}$ des additions 1,2 des polyisoprènes en fonction de S^*.

23 - Spectres IR partiels d'un polyisoprène dans les régions 950-750 cm^{-1} et 1450 - 1300 cm^{-1}

24 - Spectres de RMN de polyisoprènes 1,4 cis et 1,4 trans (solution dans C_6H_6)

25 - Spectres de RMN d'un mélange $\sim$ 50/50 de polyisoprènes 1,4 cis et 1,4 trans dans différents solvants.

26 - Etude du déplacement chimique des groupes méthyles des additions 1,4 , 1,4 trans et 3,4 des polyisoprènes en fonction de la concentration (solution dans C_6H_6).

27 - Spectre de RMN d'un polyisoprène 1,4 cis + 3,4 (solution dans $C Cl_4$)

28 - Spectres de RMN d'un polyisoprène 1,4 cis + 3,4 et d'un polyisoprène contenant les additions 1,4 cis, 1,4 trans et 3,4 (solution dans le benzène).

29 - Spectre de RMN d'un polyisoprène riche en additions 1,2 et 3,4 (solution dans le C Cl_4).

30 - Spectre de RMN d'un polyisoprène 1,4 et 3,4 (solution dans C_6D_6).

31 - Spectre de RMN d'un polyisoprène riche en additions 1,2 et 3,4 dans la région 6-4 ppm (solution dans C Cl_4).

32 - Spectre de RMN d'un polyisoprène riche en additions 1,2 et 3,4. Décomposition de la courbe d'intégration (solution dans C Cl_4).

33 - Spectre de RMN d'un polyisoprène contenant les 4 modes d'additions (solution dans C_6D_6).

34 - Courbes de variation des coefficients d'absorption correspondant à la vibration $\delta_s(CH_3)$ des additions 1,4 des PDMB.

35 - Spectre de RMN des PDMB 1,4 cis et 1,4 trans (solution dans C_2Cl_4).

36 - Spectre de RMN d'un PDMB contenant des additions 3,4 (solution dans C_2Cl_4).

37 - Spectre IR de la vibration $\delta_s(CH_3)$ de deux PMP (solution dans C Cl_4).

38 - Courbes de variation de $\varepsilon_{1,4\ trans}$ à 1383 et 1376,7 cm^{-1} des additions 1,4 trans des PMP en fonction de S*.

39 - Courbes de variation de $\varepsilon_{1,2}^{970}$, $\varepsilon_{1,2}^{1376,7}$ et $\varepsilon_{1,2}^{1383}$ des additions 1,2 des PMP en fonction de S*.

40 - Courbes de variation de $\varepsilon_{1,4\ cis}$ à 1383 et 1376,7 cm^{-1} des additions 1,4 cis des PMP en fonction de S*.

41 - Spectres partiels d'un PMP contenant les 3 modes d'addition 1,4 cis, 1,4 trans et 1,2 dans les régions 1450-1300 et 1050-900 cm^{-1}.

42 - Spectre de RMN d'un PMP tout 1,4 trans (solution dans C Cl_4)

43 - Multiplet à 2, 5 ppm du spectre de RMN d'un PMP 1, 4 trans.

44 - Spectre de RMN d'un PMP 1, 4 trans + 1, 2 (solution dans C Cl_4)

45 - Spectre de RMN d'un PMP 1, 4 cis + 1, 4 trans (solution dans C Cl_4).

LISTE DES TABLEAUX

	Pages
1 - Fréquences d'absorption IR des polyisoprènes	20
2 - Détermination de $\varepsilon_{3,4}^{888}$ pour $S^* = 1,7\ cm^{-1}$	31
3 - Détermination des coefficients $\varepsilon_{3,4}^{1376,7}$ et $\varepsilon_{3,4}^{1383}$ pour $S^* = 1,3\ cm^{-1}$	32
4 - Détermination de $\varepsilon_{1,2}^{906}$ pour $S^* = 1,7\ cm^{-1}$	34
5 - Détermination de $\varepsilon_{1,2}$ à 1376,7 et 1383 cm^{-1}	36
6 - Tableau des coefficients d'absorption molaire des additions 1,4 cis et trans, 1,2 et 3,4 des polyisoprènes	36
7 - Analyse par IR de différents échantillons de polyisoprènes contenant les additions 1,4 cis et trans et 3,4	38
8 - Analyse par IR de différents échantillons de polyisoprènes contenant les 4 modes d'additions	39
9 - Résultats expérimentaux correspondant aux spectres de RMN des polyisoprènes 1,4 cis + 3,4	41
10 - Déplacements chimiques des différents protons des différentes additions de polyisoprènes	46
11 - Analyse de divers échantillons de polyisoprènes par RMN	47
12 - Coefficients d'absorption molaire des additions 1,4 cis et trans des PDMB	49
13 - Détermination de $\varepsilon_{3,4}^{888}$, $\varepsilon_{3,4}^{1381}$ et $\varepsilon_{3,4}^{1372}$ des PDMB	50
14 - Analyse de divers échantillons de PDMB par RMN	52
15 - Etude de la courbe d'intégration des spectres de RMN des PDMB contenant des additions 3,4	55

16 - Déplacements chimiques des différents protons des différentes additions des PDMB. 56

17 - Tableau comparatif des résultats d'analyse effectués par IR et RMN sur divers PDMB 58

18 - Détermination de $\varepsilon^{1383}_{1,4\ trans}$ et $\varepsilon^{1376,7}_{1,4\ trans}$ des additions 1,4 trans des PMP. 62

19 - Détermination de $\varepsilon^{970}_{1,2}$, $\varepsilon^{1383}_{1,2}$ et $\varepsilon^{1376,7}_{1,2}$ des additions 1,2 des PMP 65

20 - Détermination de $\varepsilon^{1383}_{1,4\ cis}$ et $\varepsilon^{1376,7}_{1,4\ cis}$ des additions 1,4 cis des PMP 65

21 - Coefficients d'absorption molaire des différentes additions des PMP 65

22 - Déplacements chimiques des différents protons des différentes additions des PMP 68

TABLE DES MATIERES

Pages

Introduction

Première Partie : Les techniques expérimentales 1

Chapitre I : La spectrophotométrie d'absorption infrarouge 2

A - Généralités
B - Spectres des liquides et solides 3
a) Altération de la structure rotationnelle des spectres
b) Vibrations en phase solide et liquide
c) Vibrations dans les polymères

C - Les spectrophotomètres 4
a) Les spectrophotomètres à simple faisceau
b) Les spectrophotomètres à double faisceau
c) Les cellules de mesure
d) Préparation de l'échantillonnage

D - Interprétation de la structure moléculaire 7
a) Les fréquences de groupe
b) Intensité des bandes d'absorption

E - Analyse quantitative des spectres 10
a) La loi d'absorption
b) La loi de Beer
c) Les problèmes et méthodes de détermination de $\mathcal{E}$.

Chapitre II : La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire 13

A - Généralités
B - Le déplacement chimique 14
C - Le couplage spin-spin
D - Identification de groupements chimiques 15
E - Appareillage et échantillonnage
a) Facteurs déterminant la qualité d'un spectre
b) Intégration des spectres

Deuxième Partie : Les polydiènes 17

Chapitre I : Les polyisoprènes

A - Généralités
B - Analyse qualitative des spectres IR 18
a) Les vibrations de valence carbone-hydrogène
b) Les vibrations de déformation carbone-hydrogène
c) Les vibrations de valence et de déformation carbone-carbone

C - Analyse quantitative des spectres de polyisoprènes 21
a) Sélection de fréquences caractéristiques
1 - Additions 1,2 et 3,4
2 - Additions 1,4 cis et 1,4 trans

b) Détermination des coefficients d'absorption molaire aux fréquences caractéristiques 26
1 - Extrapolation aux polymères des valeurs obtenues à partir d'oléfines modèles 28
2 - Préparation d'homopolymère 1,2 et 3,4
3 - Utilisation parallèle de la RMN 29
4 - Détermination de $\varepsilon_{1,4cis}$ et $\varepsilon_{1,4trans}$ aux deux fréquences $\delta_s(CH_3)1,4cis$ = 1376,7 cm^{-1} et $\delta_s(CH_3)1,4$ trans = 1383 cm^{-1}
5 - Détermination de $\varepsilon^{888}_{3,4}$, coefficient d'absorption de la vibration $\delta oop(=CH_2)$ des additions 3,4 à 888 cm^{-1} [2] 30
6 - Détermination de $\varepsilon_{3,4}$ à 1383 et 1376,7 cm^{-1}

7 - Détermination de $\varepsilon^{906}_{1,2}$, coefficient d'absorption de la vibration δ oop ($=CH_2$) des additions 1,2 à 906 cm^{-1} 33

8 - Détermination de $\varepsilon_{1,2}$ à 1383 et 1376,7 cm^{-1}

c) Utilisation de ces résultats dans la mise au point d'un protocole expérimental permettant d'analyser quantitativement la microstructure des polyisoprènes par IR 36

1 - Processus expérimental
2 - Application à l'analyse de polyisoprènes contenant les additions 1,4 cis, 1,4 trans et 3,4
3 - Application à l'analyse de polyisoprènes contenant les 4 modes d'addition.

D - Analyse de la microstructure des polyisoprènes par spectrométrie de RMN 39

a) Etude des spectres de polyisoprènes naturels
b) Etude des polyisoprènes 3,4 + 1,4 cis et assignations nouvelles (publications 23)
c) Etude des polyisoprènes riches en additions 1,2 et 3,4 et nouvelles assignations 42
d) Utilisation de ces résultats dans la mise au point d'un protocole expérimental pour analyser quantitativement les spectres de RMN des polyisoprènes 43

1 - Analyse des polyisoprènes 1,4+3,4
2 - Analyse des polyisoprènes riches en additions 1,2 et 3,4
3 - Analyse des polyisoprènes contenant les 4 modes d'additions

E - Conclusion Générale 47

Chapitre II : Les polydiméthyl-2,3-butadiènes-1,3 48

A - Généralités
B - Analyse de la microstructure par IR 49
a) Détermination des $\varepsilon_{1,4cis}$ et $\varepsilon_{1,4trans}$ à 1381 et 1372 cm^{-1}
b) Détermination des $\varepsilon_{3,4}$ à 888, 1372 et 1381 cm^{-1} 50
c) Proposition d'une méthode d'analyse quantitative de la microstructure des PDMB par IR 51

C - Analyse de la microstructure des PDMB par RMN 52
a) Analyse des polymères de TEH FU YEN
b) Analyse des PDMB contenant des additions 3,4 54
c) Méthode proposée pour analyser les PDMB par RMN 57

D - Conclusion 59

Chapitre III : Les polyméthyl-2-pentadiènes-1,3-trans 59

A - Généralités
B - Analyse par spectrophotométrie IR 60
a) Analyse qualitative
- recherche des additions 1,2 et 3,4
- recherche des additions 1,4 cis et 1,4 trans

b) Analyse quantitative 62

1 - Détermination de $\varepsilon_{1,4trans}$ à 1376,7 et 1383 cm^{-1}

2 - Détermination de $\varepsilon^{970}_{1,2}$

3 - Détermination de $\varepsilon^{1376,7}_{1,2}$ et $\varepsilon^{1383}_{1,2}$

4 - Détermination de $\varepsilon^{1376,7}_{1,4cis}$ et $\varepsilon^{1383}_{1,4cis}$

5 - Proposition d'une méthode d'analyse d'un PMP quelconque

C - Analyse par spectrométrie de RMN 66

a) Etude des spectres des PMP tout 1,4trans

b) Etude des PMP 1,4 trans + 1,2

c) Etude des PMP 1,4 trans + 1,4 cis

D - Conclusion 68

Conclusion Générale 69

Bibliographie 70

Liste des Légendes des Figures 74

Liste des Tableaux 78